



Interaction lumière - matière : diffusion de photons sur des systèmes fermioniques

François Vernay

► To cite this version:

François Vernay. Interaction lumière - matière : diffusion de photons sur des systèmes fermioniques. Physique [physics]. Université de Perpignan Via Domitia, 2015. tel-01213373

HAL Id: tel-01213373

<https://theses.hal.science/tel-01213373>

Submitted on 8 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives| 4.0 International License

UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Mémoire présenté en vue de l'obtention de
l'habilitation à diriger des recherches

INTERACTION LUMIÈRE-MATIÈRE : DIFFUSION DE
PHOTONS SUR DES SYSTÈMES FERMIONIQUES

FRANÇOIS VERNAY

De la diffusion Raman aux rayons X inélastiques résonants

Laboratoire PROMES CNRS UPR-8521
Université de Perpignan Via Domitia
Perpignan, France
Date de soutenance : 16 janvier 2015

MEMBRES DU JURY

M. DJESSAS Kamal	UPVD, Perpignan, France	Président du jury
M. CAPPONI Sylvain	Université Paul Sabatier, Toulouse, France	Rapporteur
M. FABRIZIO Michele	SISSA, Trieste, Italie	Rapporteur
M. RUEFF Jean-Pascal	Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette, France	Rapporteur
M. KACHKACHI Hamid	UPVD, Perpignan, France	Examineur
M. MILA Frédéric	EPFL, Lausanne, Suisse	Examineur

François Vernay : *Interaction lumière-matière : diffusion inélastique sur des systèmes fermioniques*, De la diffusion Raman aux rayons X inélastiques résonants

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier en premier lieu les membres du jury qui ont bien voulu donner de leur temps pour lire et commenter ce mémoire ; les membres extérieurs à l'UPVD : Sylvain Capponi, Michele Fabrizio, Jean-Pascal Rueff et Frédéric Mila ; ainsi que les deux examinateurs internes : Kamal Djessas et Hamid Kachkachi. La précision de leurs commentaires et questions, ainsi que les discussions que nous avons eues lors de la soutenance ont été pour moi agréables et enrichissantes.

Parmi les personnes avec lesquelles j'ai travaillé sur la diffusion de photons, je remercie chaleureusement Tom Devereaux qui fut le premier à m'initier à la diffusion Raman puis au RIXS en me faisant connaître George Sawatzky lors de mon séjour à Vancouver. Les vastes connaissances de Tom sur la diffusion inélastique de photons dans les systèmes de fermions corrélés font qu'il reste pour moi la référence du domaine ; ses qualités humaines font que je ne me lasse pas d'aller lui rendre visite à Stanford. Je remercie également Michel Gingras avec qui j'ai aussi travaillé sur le sujet à cette époque à Waterloo : diffusion Raman sur réseau frustré et diffusion inélastique de lumière résolue en k . Pendant cette période, j'ai bénéficié de collaborations avec les autres membres du groupe de Tom et je tiens donc à remercier Brian Moritz et Steven Johnston pour leurs apports.

La continuité de ces travaux a pu se faire lors de mon retour en Europe grâce à Bernard Delley avec qui j'ai collaboré sur les aspects théoriques de la diffusion de rayons X à l'Institut Paul Scherrer. Nous avons alors commencé à développer un code systématique permettant la prise en compte des multiplets atomiques dans les spectres XAS et RIXS qui a été fini grâce à Anne-Christine Uldry. Je remercie donc avec plaisir Bernard pour ces moments stimulants passés au Paul Scherrer. Je n'oublie pas non plus les collègues expérimentateurs du SLS, et en particulier Justina Schlappa et Thorsten Schmitt, avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger des données et des idées sur le RIXS pendant deux ans sur une base régulière.

Je remercie bien entendu tous les collègues qui ont participé aux travaux présentés dans ce mémoire. Plus particulièrement, ces dernières années, je souhaite souligner les apports importants de Frédéric Michaud concernant la diffusion Raman sur les systèmes de spins $S = 1$ et ceux de Cheng-Chien Chen pour le RIXS au seuil d'absorption K dans les cuprates.

Depuis mon arrivée à Perpignan, j'ai travaillé successivement au sein de deux laboratoires ; je tiens donc à remercier leurs directeurs, Jean-Louis Déjardin et Gilles Flamant, de m'avoir donné les conditions matérielles nécessaires à la poursuite de ces travaux. Pour ce qui concerne notre groupe de recherche, je remercie une nouvelle fois Hamid, mais également l'ensemble des membres du groupe S2N-POEM pour la bonne ambiance de travail qui y règne.

Enfin, je souhaite remercier mes parents et ma famille pour leur soutien constant au cours de ces années.

ABSTRACT

Solid state physics can be approached from various angles and is naturally strongly linked to materials research and therefore technological development that may arise. However, before reaching potential applications, it is of paramount importance to understand the basic characteristics of solids and being able to interpret their features in terms of theoretical models to eventually master them. Spectroscopic techniques based on inelastic scattering of photons, such as Raman, have been known for nearly a century and the recent developments in optics and light sources bring them to the forefront of experimental tools to investigate the elementary excitations at play in solids.

The present report summarizes the activities I have developed, since gaining my PhD, in the field of light-matter interaction, and, more precisely, on modelling and interpreting absorption and inelastic light scattering spectra on strongly correlated systems.

RÉSUMÉ

La physique des solides peut être abordée sous divers angles, en particulier parce qu'elle est intimement liée à la recherche sur les matériaux et donc aux aspects technologiques qui peuvent en découler. Pour autant, avant d'aboutir aux applications, il est nécessaire de comprendre les caractéristiques fonctionnelles fondamentales des solides et de savoir les interpréter à l'aune de modèles établis pour finalement arriver à les maîtriser. Les spectroscopies basées sur la diffusion inélastique de photons, telles que le Raman, sont connues depuis près d'un siècle et les développements des optiques et des sources de lumière les rendent de plus en plus présentes comme outils d'investigation en physique de la matière condensée afin d'appréhender, par exemple, les excitations élémentaires au sein des solides.

Les travaux résumés dans ce mémoire font le point sur les réflexions que j'ai pu mener, depuis l'obtention de mon doctorat, dans le domaine de l'interaction lumière-matière, et plus précisément concernant la modélisation et l'interprétation de spectres de d'absorption ou de diffusion inélastique de lumière sur des systèmes de fermions fortement corrélés.

Deux choix s'offraient à moi pour la rédaction de ce rapport : soit je donnais au lecteur une vue globale de mes intérêts scientifiques à travers un rapide survol de l'ensemble de mes activités et publications, soit j'effectuais un tri arbitraire en essayant de faire ressortir une ligne conductrice d'une partie des études menées ces dernières années. Le titre de ce rapport indique que j'ai opté pour la seconde solution. Cela implique, bien entendu, qu'une partie importante de mes activités ne sera pas abordée dans ce mémoire : modèles spin-orbitales, interactions dipolaires dans les systèmes magnétiques et nanomagnétiques, couplage électron-phonon dans les cuprates.

Les travaux évoqués ici concernent donc tous l'interaction électron-photon et, plus précisément, une approche théorique des spectroscopies utilisant la lumière au sens large. Ces études ont été réalisées depuis 2005 et ont déjà fait l'objet de publications dans des revues internationales à comité de lecture. Aussi, je ne vise pas à faire une redite de ces recherches mais à les mettre en perspective dans le contexte global qui est celui dans lequel s'inscrit une partie de mes activités de recherche depuis l'obtention de mon doctorat.

Le lecteur intéressé par les détails techniques et les calculs se reportera donc aux publications qui sont listées ci-dessous.

— **En lien avec le chapitre 8**

- F. Vernay, T. P. Devereaux and M. J. P. Gingras, *Raman scattering for triangular lattices spin-1/2 Heisenberg antiferromagnets*, J. of Phys. Condens. Matter **19**, 145243 (2007)
- F. Michaud, F. Vernay, F. Mila, *Theory of inelastic light scattering in spin-1 systems : resonant regimes and detection of quadrupolar order* Phys. Rev. B **84**, 184424 (2011)

— **En lien avec le chapitre 9** : F. Vernay, M. J. P. Gingras and T. P. Devereaux, *Momentum-dependent light scattering in insulating cuprates*, Phys. Rev. B, **75**, 020403(R) (2007)

— **En lien avec le chapitre 10**

- A. Uldry, F. Vernay, B. Delley, *Systematic computation of crystal-field multiplets for x-ray core spectroscopies*, Phys. Rev. B **85** 12533 (2012)
- W. L. Yang, P. O. Velasco, J. D. Denlinger, A. P. Sorini, C.-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen, T. P. Devereaux, *Evidence for weak electronic correlations in Fe-pnictides*, Phys. Rev. B **80**, 014508 (2009)
- F. Vernay, B. Moritz, I. Elfimov, J. Geck, D. Hawthorn, T. P. Devereaux and G. A. Sawatzky, *Cu K-edge Resonant Inelastic X-Ray Scattering in Edge-Sharing Cuprates*, Phys. Rev. B **77**, 104519 (2008)
- C.-C. Chen, B. Moritz, F. Vernay, J. N. Hancock, S. Johnston, C. J. Jia, G. Chabot-Couture, M. Greven, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, T. P. Devereaux, *Unraveling the Nature of Charge Excitations in La_2CuO_4 with Momentum-Resolved Cu K-Edge Resonant Inelastic X-Ray Scattering*, Phys. Rev. Lett. **105**, 177401 (2010)
- J. Schlappa, T. Schmitt, F. Vernay, V. N. Strocov, V. Ilakovac, B. Thielemann, H. M. Ronnow, S. Vanishri, A. Piazzalunga, X. Wang, L. Braicovich, G. Ghiringhelli, C.

Marin, J. Mesot, B. Delley, L. Patthey, *Momentum dispersive spin-excitations in Cu L_3 -edge RIXS from $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* , Phys. Rev. Lett. **103**, 047401 (2009)

TABLE DES MATIÈRES

Éléments biographiques	1
1 CURRICULUM VITÆ	3
2 PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	7
i CONTEXTE GÉNÉRAL	11
3 INTRODUCTION	13
4 PARTICULES CHARGÉES DANS UN CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE	17
4.1 Système d'électrons en interaction avec des photons : ordres de grandeur	17
4.2 Diffusion élastique - Règle de Fermi	19
4.3 Conclusion	21
5 DU MODÈLE DE HUBBARD AU MAGNÉTISME	23
5.1 Observations générales	24
5.2 De Hubbard à Heisenberg	24
5.3 Ferromagnétisme itinérant	26
5.4 Superéchange : règles de Goodenough-Kanamori-Anderson	28
5.5 En résumé	30
6 PHOTONS DE BASSES ÉNERGIES : TRANSITIONS INTER-SITES ET SUBSTITUTION DE PEIERLS	33
6.1 Substitution de Peierls	33
6.2 Polarisation de la lumière	34
6.3 Pour conclure	35
ii DIFFUSION RAMAN MAGNÉTIQUE	37
7 DIFFUSION RAMAN MAGNÉTIQUE AVEC DE LA LUMIÈRE VISIBLE	39
7.1 Processus Raman	39
7.2 Excitations bi-magnons	40
8 DÉTECTION D'ORDRES MAGNÉTIQUES EXOTIQUES	43
8.1 Caractérisation conventionnelle d'ordres magnétiques : les neutrons	43
8.2 Spectroscopie Raman sur réseaux frustrés	45
8.2.1 Frustration magnétique	45
8.2.2 Le réseau triangulaire	46
8.2.3 Quelques mots sur le cas du réseau kagomé	48
8.3 Systèmes de spins $S = 1$ et spectroscopie Raman	50
8.4 Conclusion du chapitre	56
9 DU RAMAN AVEC DES RAYONS X : ÉTUDE DES EXCITATIONS À TRAVERS LA ZONE DE BRILLOUIN	57
9.1 Objectif	57
9.2 Présentation	57
9.3 Résultats principaux et comparaison avec l'expérience	59
9.4 Conclusion du chapitre	59

iii	DIFFUSION INÉLASTIQUE DES RAYONS X RÉSONANTS (RIXS)	61
10	INTRODUCTION AUX MÉCANISMES XAS, XES ET RIXS	63
10.1	Intérêt des rayons X	63
10.2	Approximation dipolaire – Transitions optiques	63
10.3	Excitations locales – multiplets	64
10.4	Diffusion inélastique résonante de rayons X	66
10.5	Application à BaFe_2As_2	68
10.6	Conclusion du chapitre	69
11	EXCITATIONS INTER-SITES DÉTECTÉES PAR RIXS	71
11.1	Excitations de charge : singulet de Zhang-Rice	71
11.2	Excitations orbitales et dispersion à travers la zone de Brillouin	75
11.3	Excitations magnétiques	77
11.4	Conclusion du chapitre	78
iv	EVOLUTION TEMPORELLE – CONCLUSION GÉNÉRALE	81
12	EVOLUTION TEMPORELLE – TECHNIQUES POMPE-SONDE	83
12.1	Intérêt général et complémentarité	83
12.2	Projet envisagé : description des enjeux et techniques	84
12.3	Formalisme et aperçu théorique	85
12.4	Conclusion du chapitre	87
13	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	89
13.1	Pour résumer	89
13.2	Aspects à développer	90
v	APPENDICES	93
A	DENSITÉ D'ÉTATS BI-MAGNON SONDÉE PAR INS	95
B	ECHANGE BILINÉAIRE-BIQUADRATIQUE - CHAÎNE AKLT	97
C	EQUATION DE DIRAC	99
C.1	Dérivation des équations différentielles couplées	99
C.2	Comportement à l'origine	101
	BIBLIOGRAPHIE	103

TABLE DES FIGURES

FIGURE 1	Géométrie d'une expérience de diffusion	20
FIGURE 2	Formation des sous-bandes de Hubbard	25
FIGURE 3	Opérateurs connectant les sous-bandes de Hubbard	26
FIGURE 4	Géométries de la liaison Cu–O–Cu à 180° et 90°	29
FIGURE 5	Diagramme de Zaanen-Sawatzky-Allen	30
FIGURE 6	Géométries de diffusions Raman A_{1g} et B_{1g} pour le réseau carré	35
FIGURE 7	Densité d'état bi-magnon ($S = 1/2$), réseau carré	41
FIGURE 8	Pic Raman bi-magnon pour La_2CuO_4	42
FIGURE 9	Diffusion de neutrons sur MnO	44
FIGURE 10	Diffusion inélastique de neutrons sur $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	44
FIGURE 11	Exemple de frustration géométrique	45
FIGURE 12	Dispersion de magnons obtenue par series expansion	47
FIGURE 13	Intensité Raman : interpolation réseau carré–réseau triangulaire	48
FIGURE 14	Tours d'Anderson pour Heisenberg réseaux triangulaire et kagomé	49
FIGURE 15	Spectres Raman pour Heisenberg $S = 1/2$ sur réseau kagomé	50
FIGURE 16	Structure et mesures de susceptibilité magnétique de NiGa_2S_4	51
FIGURE 17	Représentation graphique du hamiltonien et deux états excités	52
Figure 18	Phases du modèle bilinéaire-biquadratique sur réseau carré	54
Figure 19	Spectres Raman pour des modèles $S = 1$ avec ordre magnétique ou quadrupolaire	55
Figure 20	Pic bi-magnon mesuré pour différents cuprates	58
Figure 21	Pic bi-magnon mesuré sur toute la zone de Brillouin	60
Figure 22	Levée de dégénérescence et formation d'un multiplet	65
Figure 23	Spectre XAS pour YVO_3	67
Figure 24	Spectres XAS et RIXS pour le composé BaFe_2As_2	68
Figure 25	Structures cristallines de CuGeO_3 et Li_2CuO_2	72
Figure 26	Cluster utilisé pour simuler la chaîne cuivre-oxygène CuGeO_3	73
Figure 27	Singulet de Zhang-Rice et excitation $d^{10}L$ vue en RIXS	74
Figure 28	Spectres RIXS au seuil d'absorption K du cuivre pour CuGeO_3	75
Figure 29	Spectres RIXS théoriques résolus en Q : étude d'excitations dd	76
Figure 30	Excitations bi-triplons vues en RIXS	78
Figure 31	Schéma de principe de l'échantillon et du dispositif.	84
FIGURE 32	Spectre d'excitation bi-magnon sondé par INS	96
FIGURE 33	Chaînes de spins $S = 1/2$ dimerisée et chaîne de spins $S = 1$	97
FIGURE 34	Partie radiale des fonctions d'ondes s et p du silicium	101

ACRONYMES

AKLT	Affleck, Kennedy, Lieb et Tasaki
GKA	Goodenough, Kanamori, Anderson
INS	Inelastic Neutron Scattering
MOKE	Magneto-Optic Kerr Effect
REXS	Resonating Elastic X-ray Scattering
RIXS	Resonating Inelastic X-ray Scattering
RMN	Resonance Magnétique Nucléaire
RVB	Resonating Valence Bond State
VBS	Valence Bond Solid
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XES	X-ray Emission Spectroscopy
ZRS	Zhang-Rice Singlet

ÉLÉMENTS BIOGRAPHIQUES

CURRICULUM VITÆ

François Henri VERNAY

Né le 5 octobre 1977 à Annecy, France.

Laboratoire PROMES CNRS (UPR-8521)
 Université de Perpignan Via Domitia
 Tecnosud - Rambla de la thermodynamique
 66100 Perpignan – France
 e-mail : francois.vernay@univ-perp.fr

DIPLÔMES ET FORMATION

- Doctorat ès sciences de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.
 Titre : "Dégénérescence orbitale et ordre magnétique sur le réseau triangulaire : le cas des composés LiNiO_2 et NaNiO_2 " (2005).
 Directeur : Professeur Frédéric Mila
- DEA de Physique des Solides et Milieux Denses, Orsay, Université Paris XI (2001)
- Maîtrise de Physique, Université de Savoie (2000)

EXPÉRIENCE PROFESSIONNELLE

- Depuis Septembre 2009 : Maître de conférences (Section CNU 28) à l'Université de Perpignan Via Domitia.
- Octobre 2007 à septembre 2009 : post-doctorat au Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse. Directeur : B. Delley
- Octobre 2005 à septembre 2007 : post-doctorat à l'Université de Waterloo, Ontario, Canada.
 Directeurs : T. P. Devereaux et M. J. P. Gingras
- Octobre 2005 à Juillet 2006 : scientifique visiteur au Pacific Institute for Theoretical Physics, UBC, Vancouver.
- Octobre 2001 à Octobre 2005 : assistant à l'Institut de Physique Théorique, Lausanne, Suisse.

ACTIVITÉS SCIENTIFIQUES

Production scientifique

- 18 publications dans des revues internationales à comité de lecture
- 4 actes de colloques
- 12 communications orales invitées

— 16 posters ou communications orales dans des conférences

Coordination de projets formalisés

Coordinateur français du projet Hubert Curien PHC PESSOA *Magnetization dynamics of nanostructures : experiment and theory* en partenariat avec l'Université de Porto 2013-2014.

Arbitre des revues internationales

Physical Review Letters (PRL), Physical Review B (PRB), Europhysics Letters (EPL), Physica C, Physics Letters A.

Organisation de colloques

Membre du comité d'organisation de : 8th International Conference on Fine Particle Magnetism (ICFPM), Perpignan (2013)

Co-organisateur du mini-workshop Dynamics in Nanoclusters Assemblies (DNA), Perpignan (2011)

Centre d'intérêts scientifiques

Mes activités sont concentrées autour de la physique de la matière condensée, avec un accent particulier sur le magnétisme et l'interaction lumière-matière.

En tant que théoricien, je m'attache à travailler en relation directe avec les expériences, j'ai ainsi travaillé sur les propriétés d'isolants de Mott à dégénérescence orbitale tels que LiNiO_2 et NaNiO_2 . L'objectif était alors de comprendre la différence de comportement magnétique de ces deux composés pourtant isoélectroniques et isostructuraux. Mes travaux sont aussi axés sur le magnétisme et les techniques spectroscopiques telles que Raman, Résonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS), X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) et X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD). Ces études visent à produire une interprétation théorique des spectres, et donc des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux. En effet, l'amélioration des techniques de diffusion de rayons X rend ces dernières prometteuses pour l'investigation des propriétés magnétiques de la matière. Je travaille également sur les propriétés magnétiques et optiques de systèmes à l'échelle nanométrique : je m'attache en particulier à étudier les compétitions entre les phénomènes collectifs, liés aux interactions entre nano-objets, et les effets intrinsèques exaltés par la taille des objets étudiés.

ENCADREMENT DE STAGES ET DE THÈSES

Encadrement des stages de fin de licence du 30 mai au 30 juin 2011 de Messieurs Thibault Cremel et Damien Tristant.

Co-encadrement (avec H. Kachkachi) de la thèse de doctorat de Monsieur Zein Sabsabi d'octobre 2010 à décembre 2013, *Compétition entre les effets intrinsèques et collectifs dans une assemblée de nanoparticules magnétiques*.

ACTIVITÉ ADMINISTRATIVE

Président de jury de septembre 2010 à septembre 2014 de la L1 de Physique-Chimie de l'Université de Perpignan Via Domitia.

ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT

Liste des acronymes de formations : Biologie-Ecologie, Sciences de la terre (BioSTE) ; Mathématiques-Informatique (MI) ; Physique-Chimie (PC) ; Sciences Physiques et de l'Ingénieur (SPI)

- L1 SPI : TD *Outils mathématiques pour la physique* [2009]
- L1 SPI : Cours, TD *Electromagnétisme 1 & 2* [2010]
- L1 Chimie : Cours, TD *Mécanique* [2009 et 2010]
- L2 Chimie : Cours, TD *Variables multiples* [2009]
- L2 Chimie : Cours, TD, TP *Optique physique* [2009 et 2010]
- L2 Chimie : Cours, TD, TP *Biophysique : radioactivité et transport* [2009 et 2010]
- L2 SPI : TD, TP *Relativité - Physique quantique* [2009 et 2010]
- L3 SPI : Cours, TD *Physique du solide* [2010]
- L1 SEE : Cours, TD, TP *Ouverture scientifique* (partie physique) [2011 à 2013]
- L1 BioSTE, MI, SPI : Cours *Base de la physique* [2011 à 2013]
- L1 PC : TD, TP *Mécanique du point* [2011 à 2013]
- L1 PC & SPI : Cours, TP *Applications à la mécanique du point* [2011 à 2013]
- L1 PC & SPI : TD *Base de l'électromagnétisme* [2011 à 2013]
- L2 PC & SPI : Cours *Etat solide* [2011 à 2013]
- L3 PC : Cours, TD, TP *Physique nucléaire* [2012 à 2013]
- L3 PC & SPI : Cours *Introduction aux semi-conducteurs* [2013]
- L3 Physique-Chimie : Cours *Physique des solides* [2011]
- Ecole Polytech' Montpellier : TD *Thermodynamique 2* [2011 à 2013]
- Ecole Polytech' Montpellier : Tuteur école de stages de 4^{ème} année [2011 à 2013]

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

PUBLICATIONS DANS DES REVUES INTERNATIONALES À COMITÉ DE LECTURE

1. F. Vernay, Z. Sabsabi and H. Kachkachi, *ac susceptibility of an assembly of nanomagnets : Combined effects of surface anisotropy and dipolar interactions*, Phys. Rev. B. **90** 094416 (2014)
2. Z. Sabsabi, F. Vernay, O. Iglesias, H. Kachkachi, *Interplay between surface anisotropy and dipolar interactions in an assembly of nanomagnets*, Phys. Rev. B **88** 104424 (2013)
3. A. Uldry, F. Vernay, B. Delley, *Systematic computation of crystal-field multiplets for x-ray core spectroscopies*, Phys. Rev. B **85** 12533 (2012)
4. F. Michaud, F. Vernay, S. R. Manmana, F. Mila, *Antiferromagnetic Spin-S Chains with Exactly Dimerized Ground States*, Phys. Rev. Lett. **84** 184424 (2011)
5. F. Michaud, F. Vernay, F. Mila, *Theory of inelastic light scattering in spin-1 systems : resonant regimes and detection of quadrupolar order* Phys. Rev. B, **84** 184424 (2011)
6. C.-C. Chen, B. Moritz, F. Vernay, J. N. Hancock, S. Johnston, C. J. Jia, G. Chabot-Couture, M. Greven, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, T. P. Devereaux, *Unraveling the Nature of Charge Excitations in La_2CuO_4 with Momentum-Resolved Cu K-edge Resonant Inelastic X-ray Scattering*, Phys. Rev. Lett. **105** 177401 (2010)
7. N. de Sousa, A. Apolinario, F. Vernay, P. M. S. Monteiro, F. Albertini, F. Casoli, H. Kachkachi, and D. S. Schmool, *Spin configurations in hard/soft coupled bilayer systems : Transitions from rigid magnet to exchange-spring* Phys. Rev. B **82** 104433 (2010)
8. S. Johnston, F. Vernay, B. Moritz, Z.-X. Shen, N. Nagaosa, J. Zaanen, and T. P. Devereaux, *Charge disproportionation in RNiO_3 perovskites (R =rare earth) from high-resolution x-ray absorption spectroscopy* Phys. Rev. B **82**, 064513 (2010)
9. M. Medarde, C. Dallera, M. Grioni, B. Delley, F. Vernay, J. Mesot, M. Sikora, J. A. Alonso, and M. J. Martinez-Lope, *Charge disproportionation in RNiO_3 perovskites (R = rare earth) from high-resolution x-ray absorption spectroscopy*, Phys. Rev. B, **80** 245105 (2009)
10. J. Schlappa, T. Schmitt, F. Vernay, V. N. Strocov, V. Ilakovac, B. Thielemann, H. M. Ronnow, S. Vanishri, A. Piazzalunga, X. Wang, L. Braicovich, G. Ghiringhelli, C. Marin, J. Mesot, B. Delley, L. Patthey, *Momentum dispersive spin-excitations in Cu L_3 -edge RIXS from $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$* , Phys. Rev. Lett. **103**, 047401 (2009)
11. W. L. Yang, P. O. Velasco, J. D. Denlinger, A. P. Sorini, C-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen, T. P. Devereaux, *Evidence for weak electronic correlations in Fe-pnictides*, Phys. Rev. B **80**, 014508 (2009)
12. S. Johnston, F. Vernay, and T.P. Devereaux, *Effect of an oxygen dopant on the electron-phonon interaction in an ideal high temperature superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ crystal*, EPL, **86**, 37007 (2009)

13. F. Vernay, B. Moritz, I. Elfimov, J. Geck, D. Hawthorn, T. P. Devereaux and G. A. Sawatzky, *Cu K-edge Resonant Inelastic X-Ray Scattering in Edge-Sharing Cuprates*, Phys. Rev. B **77**, 104519 (2008).
14. S. M. Tabei, F. Vernay and M. J. P. Gingras, *Effective Spin-1/2 Description of Transverse-Field-Induced Random Fields in Dipolar Spin Glasses with Strong Single-Ion Anisotropy*, Phys. Rev. B, **77**, 014432 (2008)
15. F. Vernay, M. J. P. Gingras and T. P. Devereaux, *Momentum-dependent light scattering in insulating cuprates*, Phys. Rev. B, **75**, 020403(R) (2007)
16. F. Vernay, A. Ralko, F. Becca and F. Mila, *Identification of an RVB liquid phase in a quantum dimer model with competing kinetic terms*, Phys. Rev. B, **74**, 054402 (2006)
17. H. Merdji, M. Kovacev, W. Boutu, P. Salières, F. Vernay, B. Carré, *Macroscopic control of high order harmonics quantum path components for the generation of attosecond pulses*, Phys. Rev. A, **74**, 043804 (2006)
18. F. Vernay, K. Penc, P. Fazekas and F. Mila, *Orbital degeneracy as a source of frustration in LiNiO₂ and NaNiO₂*, Phys. Rev. B, **70**, 014428 (2004)

ACTES DE COLLOQUES PUBLIÉS DANS DES REVUES À COMITÉ DE LECTURE

1. F. Vernay, Z. Sabsabi, O. Iglesias, H. Kachkachi, *Equilibrium and dynamic behaviour of (weakly) interacting assemblies of magnetic nanoparticles*, J. Phys. : Conf. Series, **521**, 012010 (2014)
2. F. Vernay, T. P. Devereaux and M. J. P. Gingras, *Raman scattering for triangular lattices spin-1/2 Heisenberg antiferromagnets*, J. of Phys. Condens. Matter, **19**, 145243 (2007)
3. F. Mila, F. Vernay, A. Ralko, F. Becca, P. Fazekas, K. Penc, *The emergence of Resonating Valence Bond physics in spin-orbital models*, J. of Phys. Condens. Matter, **19**, (2007)
4. J.-F. Hergott, M. Kovacev, F. Vernay, E. Priori, H. Merdji, P. Salières and B. Carré, J. Phys. IV, **108**, 89 (2003)

PREPRINTS

1. F. Vernay and B. Delley, *Multiplets and Crystal Fields : Systematics for X-ray Spectroscopies*, preprint, arXiv :0903.2453
2. B. Freelon, P. G. Medaglia, A. Tebano, G. Balestrino, K. Okada, A. Kotani, F. Vernay, T. P. Devereaux, P. A. Glans, T. Learmonth, K. E. Smith, A. L. D. Kilcoyne, B. Rude, I. Furtado, J.-H. Guo, *Observation of Spin Fluctuations in a High-Tc Parent Compound Using Resonant Inelastic X-ray Scattering*, preprint arXiv :0806.4432.

COMMUNICATIONS DANS DES CONFÉRENCES INTERNATIONALES

1. Excitations in Nanomagnetism 2014, décembre 2014, Barcelone, Espagne (Oral)
2. 8th International Conference on Fine Particle Magnetism, juin 2013, Perpignan, France (Poster)
3. Workshop on Emergence of New States of Matter in Magnetic Systems and Beyond, juillet 2010, Trieste, Italie

4. Swiss Workshop on Materials with Novel Electronic Properties, août 2009, Les Diablerets, Suisse (*Oral*)
5. CORPES 09 : International Workshop on Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, juillet 2009, Zurich, Suisse (*Poster*)
6. APS March meeting, mars 2009, Pittsburgh, USA (*Oral*)
7. School and Workshop on Highly Frustrated Magnets and Strongly Correlated Systems, août 2007, Trieste, Italie (*Oral*)
8. CIFAR Quantum Materials Meeting, mai 2007, Vancouver, Canada (*Poster*)
9. APS March meeting, mars 2007, Denver, USA (*Oral*)
10. Highly Frustrated Magnetism, août 2006, Osaka, Japon (*Poster*)
11. APS March meeting, mars 2006, Baltimore, USA (*Oral*)
12. Swiss Workshop on Materials with Novel Electronic Properties, septembre 2005, Suisse (*Oral*)
13. Journées de la matière condensée, septembre 2004, Nancy, France, (*Oral*)
14. APS March meeting, mars 2004, Montréal, Canada (*Oral*)
15. Swiss Physical Society meeting, mars 2004, Neuchâtel, (*Oral*)
16. Swiss Workshop on Materials with Novel Electronic Properties, octobre 2003, Les Diablerets, Suisse (*Poster*)
17. Highly Frustrated Magnetism, août 2003, Grenoble, France (*Poster*)

COMMUNICATIONS ORALES INVITÉES

1. Workshop on Spin and Charge Excitations in Correlated Systems, Walter Meissner Institut, Munich, juillet 2013
2. Train2-SUDOE Workshop on Nanomagnetism and Spintronics, NanoGune, San Sebastian, février 2012
3. Resonating Valence Bond Physics : Spin Liquids and Beyond– dedicated to the memory of Patrik Fazekas, Budapest, octobre 2010
4. GDR Matériaux et Interactions en Compétition, Aspet, octobre 2009
5. RIXS Workshop, ESRF, Grenoble, juin 2009
6. Condensed matter group seminar (Prof. Sigrist), ETHZ, Zurich, juin 2009
7. Condensed matter group seminar (Prof. Devereaux), Stanford University, mars 2009
8. Entanglement in Spin & Orbital Systems, Cracow, Poland, juin 2008
9. Condensed matter theory seminar (Prof. Olès), MPI Stuttgart, décembre 2007
10. Condensed matter seminar, PSI, Villigen, février 2007
11. Condensed matter seminar, University of British Columbia, octobre 2005
12. Condensed matter seminar, University of Waterloo, mars 2005

Première partie

CONTEXTE GÉNÉRAL

INTRODUCTION

Lumière et matière semblent de prime abord antagonistes : d'un point de vue corpusculaire, la lumière est constituée de photons, particules de masse nulle, alors que la matière qui nous entoure, quant à elle, est composée d'atomes ; eux-mêmes constitués de particules élémentaires ayant une masse.

Il est assez aisé, pour le profane, de se faire une idée de ce que peut être la recherche sur la matière, ou plutôt sur les matériaux. En effet, le but ultime de la physique de la matière condensée en général, et de la physique des solides en particulier, est de réaliser l'étude des propriétés de la matière en vue d'applications potentielles. Ainsi, nous pouvons citer, à titre d'exemple, les physiciens Bardeen, Shockley et Brattain dont les travaux en physique fondamentale sur les semi-conducteurs ont débouché, à la fin des années 1940, sur la création du transistor [1, 2, 3] qui reste au centre des composants électroniques actuels, et nous pourrions multiplier les exemples : cellule photovoltaïque, lasers à diode, disques durs utilisant l'effet de magnétorésistance géante, ... Pourtant, il est aussi possible de considérer la physique des solides comme se divisant en différents grands domaines (synthèse des matériaux, étude des propriétés structurales des solides, étude de leurs propriétés fonctionnelles) qui, bien que connexes, revêtent chacun leur intérêt propre du point de vue de la science fondamentale.

L'interaction entre la lumière et la matière joue alors un rôle essentiel à plusieurs niveaux de l'étude des matériaux : des caractéristiques structurales (diffraction de rayons X) aux propriétés électroniques dynamiques (expériences pompe-sonde) en passant par l'étude des propriétés magnétiques statiques, la plupart des travaux de caractérisations peut être menée en utilisant la lumière, et donc des photons, comme sonde.

L'objectif de ce rapport sera plus précisément de nous attacher à décrire les propriétés électroniques au sens large de structures données soumises à la lumière, donc à un champ électromagnétique. Le thème principal retenu ici est l'étude de l'interaction entre lumière et matériaux magnétiques. Cependant, au-delà de ce sujet, nous aborderons également des sujets voisins où nous évoquerons l'utilité de l'interaction lumière-matière pour, de façon plus générale, sonder les propriétés électroniques des matériaux.

COMMENT LES PHOTONS SE COUPLENT AUX FERMIONS : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

En 1895, Röntgen découvre un rayonnement jusqu'alors inconnu qu'il nommera pour cette raison rayons X ; ce n'est qu'en 1912 que von Laue [4], Knipping et Friedrich se serviront de cette découverte pour réaliser la première diffraction de rayons X sur un solide cristallin de sulfure de zinc (ZnS) dont l'interprétation sera donnée un an plus tard par Bragg père et fils [5] : il est désormais techniquement possible de déterminer, à l'échelle de l'atome, la structure des solides cristallins. Dès lors, connaissant les caractéristiques structurales d'un matériau, on peut en déduire, grâce à la mécanique quantique, et en particulier à la théorie des bandes, ses propriétés électroniques.

Mais est-il envisageable de sonder directement les propriétés électroniques de la matière avec un rayonnement ?

Outre la diffusion de photons, plusieurs techniques permettent d'étudier les propriétés fonctionnelles des solides. Nous pouvons évoquer sans avoir la prétention d'être exhaustif, pour le magnétisme, la diffusion de neutrons, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la spectroscopie de muons. Cependant, l'utilisation de sondes à base de photons se révèle bien souvent complémentaire, voire essentielle lors de la caractérisation d'un matériau aux propriétés électroniques nouvelles. En réalité, l'étude des propriétés des solides, et notamment de leur spectre de phonons, par diffusion inélastique de la lumière est connue depuis le début du XX^{ème} siècle et les travaux de Raman [6], mais ce n'est que dans la seconde moitié du siècle, grâce aux améliorations techniques apportées aux sources de lumière, qu'il devient possible d'étudier les excitations électroniques et magnétiques locales.

Une des questions les plus pertinente relative à l'étude d'une structure magnétique, ou d'un arrangement électronique est la suivante : a-t-on un ordre ? Si oui, quel est-il et quelles sont les excitations de basse énergie qui en découlent ? En répondant à cette interrogation, nous verrons que l'étude de leurs propriétés peut être conduite grâce à des techniques de diffusion inélastique de la lumière, quelle que soit la longueur d'onde des photons incidents, visibles ou rayons X.

La première partie, suivant directement cette introduction générale, vise à délimiter le contour de notre étude et à en rappeler le contexte scientifique. Si notre objet principal est la diffusion de photons par des cristaux, et en particulier les électrons de ces cristaux, nous nous intéresserons particulièrement au cas des systèmes de fermions corrélés. Cette partie sera donc constituée d'un rappel concernant le couplage d'un hamiltonien (purent formel) décrivant un système de particules chargées à un champ électromagnétique extérieur. Un cas particulier de diffusion élastique sera pour nous l'occasion de discuter brièvement le cas de la diffraction de rayons X. Nous en viendrons alors à introduire un cas concret de hamiltonien décrivant un système fortement corrélé : le modèle de Hubbard. Nous décrirons comment le magnétisme peut naître de ce modèle, à travers des hamiltoniens effectifs ou des traitements de type champ moyen. Le formalisme de la seconde quantification grâce auquel le hamiltonien de Hubbard est décrit permet une construction élégante de couplage électron-photon, dite substitution de Peierls, que nous présenterons en fin de partie.

La seconde partie sera dédiée à la spectroscopie Raman dans les systèmes magnétiques. La substitution de Peierls nous permettra de comprendre, dans une approche microscopique, le processus de diffusion Raman magnétique dans les isolants de Mott. Nous reformulerons ici l'opérateur de diffusion comme un opérateur effectif à la Loudon-Fleury. Partant de là, nous montrerons que, en complément à des techniques plus conventionnelles comme la diffusion inélastique de neutrons, la spectroscopie Raman permet la détection d'ordres magnétiques exotiques. Nous discuterons à ce sujet le Raman sur réseaux frustrés. Puis, nous présenterons l'utilité de la diffusion de lumière dans le cas de composés de spins $S = 1$ pour lesquels le paramètre d'ordre pertinent n'est pas forcément directement lié au spin. Cette partie se fermera sur une extension naturelle du Raman que constitue la diffusion inélastique de rayons X. Nous verrons qu'il est possible dans ce contexte d'étendre le concept d'opérateur effectif de diffusion à l'ensemble de la zone de Brillouin.

Aussi, l'utilisation de rayons X comme sonde implique qu'il est possible de se retrouver au seuil d'absorption des atomes constituant les matériaux : nous avons alors affaire à une résonance. La troisième partie s'attache à décrire ce type de spectroscopies : absorption de rayons X (X-ray Absorption Spectroscopy ([XAS](#))) ; émission de rayons X (X-ray Emission Spectroscopy ([XES](#))) ; ou une absorption suivie d'une émission, autrement dit une diffusion inélastique de rayons X résonants (Resonating Inelastic X-ray Scattering ([RIXS](#))).

En guise d'ouverture, la partie quatre nous permettra de présenter les techniques optiques pompe-sonde qui constituent l'un de nos projets futurs. Les progrès des dernières décennies dans la construction de lasers à impulsions ultra-courtes permettent de nos jours de suivre l'évolution temporelle des processus électroniques à des échelles sub-femtoseconde. Nous évoquerons les défis théoriques que cela engendre et détaillerons l'étude que nous pensons réaliser dans un avenir proche.

PARTICULES CHARGÉES DANS UN CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Nous nous intéressons ici à la formulation d'un Hamiltonien pour des particules chargées, comme des électrons, et portant des spins soumises à un champ électromagnétique extérieur. Nous nous plaçons dans la jauge de Coulomb. Une fois les différents termes du Hamiltonien introduits, nous étudions les ordres de grandeur liés à chacun de ces termes.

4.1 SYSTÈME D'ÉLECTRONS EN INTERACTION AVEC DES PHOTONS : ORDRES DE GRANDEUR

Nous considérons un système formé de \mathcal{N} particules (ou électrons), de charge q_i (e pour des électrons), de masse m et de moment magnétique \mathbf{M}_i , sans champ extérieur, interagissant entre elles. De façon formelle, le Hamiltonien général régissant ce système est donné par

$$\mathcal{H}_{\text{mat.}} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{N}}) \quad (1)$$

où le premier terme provient de l'énergie cinétique, alors que le second représente les interactions inter-particules.¹ Le fait de plonger ce système dans un champ électromagnétique extérieur implique d'introduire les champs vectoriels associés dans le problème. Ainsi, en chaque point \mathbf{r}_i de l'espace, nous avons les champs transverses suivants

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) &= \sum_{\lambda} i\mathcal{E}_{\omega_{\mathbf{k}}} \left[a_{\mathbf{k},\lambda} e_{\lambda} e^{i(\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_{\mathbf{k}} t)} - a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger} e_{\lambda} e^{-i(\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) &= \sum_{\lambda} i\mathcal{B}_{\omega_{\mathbf{k}}} \left[a_{\mathbf{k},\lambda} (\boldsymbol{\kappa}_{\lambda} \times \mathbf{e}_{\lambda}) e^{i(\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_{\mathbf{k}} t)} - a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger} (\boldsymbol{\kappa}_{\lambda} \times \mathbf{e}_{\lambda}) e^{-i(\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] \\ \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) &= \sum_{\lambda} \mathcal{A}_{\omega_{\mathbf{k}}} \left[a_{\mathbf{k},\lambda} e_{\lambda} e^{i(\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_{\mathbf{k}} t)} + a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger} e_{\lambda} e^{-i(\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

étant entendu que l'indice λ désigne l'ensemble $(\mathbf{k}_{\lambda}, \mathbf{e}_{\lambda})$. Les opérateurs $a_{\mathbf{k},\lambda}$ et $a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}$ annihilent et créent un photon d'énergie $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ avec $\omega_{\mathbf{k}} = ck$, et où \mathbf{e}_{λ} est le vecteur polarisation tel que $\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{e}_{\lambda} = 1$ et $\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \boldsymbol{\kappa}_{\lambda} = 0$, avec $\boldsymbol{\kappa}_{\lambda} = \mathbf{k}_{\lambda}/k$, et les grandeurs $\mathcal{E}_{\omega_{\mathbf{k}}}$, $\mathcal{B}_{\omega_{\mathbf{k}}}$ et $\mathcal{A}_{\omega_{\mathbf{k}}}$ sont données par

$$\mathcal{E}_{\omega_{\mathbf{k}}} = \mathcal{A}_{\omega_{\mathbf{k}}} \omega_{\mathbf{k}} ; \mathcal{B}_{\omega_{\mathbf{k}}} = \mathcal{A}_{\omega_{\mathbf{k}}} \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c} ; \text{ et } \mathcal{A}_{\omega_{\mathbf{k}}} = \sqrt{\frac{\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}} \mathcal{V}}} \quad (3)$$

¹. Pour garder à la discussion son caractère simple et pédagogique, nous n'avons pas introduit dans le hamiltonien de l'Eq. (1) de terme de couplage spin-orbite.

où \mathcal{V} représente le volume de la boîte de quantification du champ qui n'intervient qu'ici et de façon purement formelle. La contribution au hamiltonien de ces champs transverses est obtenue en effectuant

$$\mathcal{H}_{\text{phot.}} = \frac{1}{2\pi} \int \left[\mathbf{E}(\mathbf{r})^2 + c^2 \mathbf{B}(\mathbf{r})^2 \right] d\mathbf{r}$$

qui donne, en tenant compte des règles de commutation des opérateurs création et annihilation

$$\mathcal{H}_{\text{phot.}} = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (4)$$

En prenant en compte le potentiel vecteur \mathbf{A} dans la partie cinétique de l'Eq. (1), il nous est possible d'écrire le hamiltonien du système global constitué des charges et des photons. En effet, il nous suffit de substituer chaque opérateur impulsion \mathbf{p} par $(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A})$ et d'ajouter les termes provenant des champs liés aux photons tel que celui donné dans l'Eq. (4). Nous obtenons ainsi :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{[\mathbf{p}_i - \frac{q_i}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{N}}) - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) + \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right), \quad (5)$$

où l'opérateur \mathbf{M}_i représente le moment magnétique associé au spin \mathbf{S}_i de la particule i , de telle sorte que

$$\mathbf{M}_i = g_i \frac{q_i}{2m} \mathbf{S}_i,$$

g_i étant le facteur de Landé de la particule i .

Le Hamiltonien global peut donc finalement être décomposé en trois parties : une partie ne comportant que des termes liés à la matière qui n'est autre que $\mathcal{H}_{\text{mat.}}$ introduit dans l'Eq. (1), une seconde partie qui provient purement des photons et qui est quant à elle donnée par l'expression de $\mathcal{H}_{\text{phot.}}$ de l'Eq. (4) ; la troisième partie fait intervenir le couplage entre la matière et la lumière, nous noterons ce terme \mathcal{H}_I , puisqu'il s'agit d'une interaction. Cet Hamiltonien d'interaction peut lui-même être décomposé en trois parties : $\mathcal{H}_I = \mathcal{H}_{I1} + \mathcal{H}_{I2} + \mathcal{H}_{IB}$, avec

$$\mathcal{H}_{I1} = - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{q_i/c}{m} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) ; \quad \mathcal{H}_{I2} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{(q_i/c)^2}{2m_i} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2 ; \quad \mathcal{H}_{IB} = - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_i). \quad (6)$$

Notons que le couplage lumière-matière décrit ci-dessus fait intervenir d'une part \mathcal{H}_{I1} et \mathcal{H}_{IB} , pour lesquels les opérateurs a et a^{\dagger} interviennent seuls, et d'autre part \mathcal{H}_{I2} , qui lui, contient des termes du type $a^{\dagger}a$. La conséquence de cette observation implique que, pour un traitement perturbatif, les éléments de matrice liés à \mathcal{H}_{I2} joueront un rôle dès l'ordre un, alors que \mathcal{H}_{I1} et \mathcal{H}_{IB} interviendront à l'ordre deux.

Le Hamiltonien d'interaction étant maintenant défini, il est intéressant d'établir une hiérarchie entre les trois termes qui le composent afin de déterminer quel sera le mécanisme pertinent à étudier. L'évaluation des deux rapports $\mathcal{H}_{I2}/\mathcal{H}_{I1}$ et $\mathcal{H}_{IB}/\mathcal{H}_{I1}$ donne

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_{I2}}{\mathcal{H}_{I1}} &\simeq \frac{qAp/m}{p^2/m} \simeq \frac{\mathcal{H}_{I1}}{\mathcal{H}_p} \\ \frac{\mathcal{H}_{IB}}{\mathcal{H}_{I1}} &\simeq \frac{q\hbar B/m}{qAp/m} \simeq \frac{\hbar k}{p} \end{aligned} \quad (7)$$

Le second rapport de l'Eq. (7) correspond à celui de l'impulsion du photon incident ($\hbar k$) avec celui d'un électron du système. Ainsi, pour des photons de faible énergie (dans le visible ou les rayons X mous) le rapport sera petit et nous voyons que nous pouvons négliger l'effet du champ magnétique \mathbf{B} induit par les photons incidents sur les spins du système.

4.2 QUELQUES MOTS SUR LA DIFFUSION ÉLASTIQUE DE LUMIÈRE – SECTION EFFICACE ET RÈGLE D'OR DE FERMI

Comme nous l'avons déjà brièvement évoqué dans le chapitre précédent, la diffusion des rayons X permet d'étudier la structure d'un cristal. Il s'agit en fait de diffusion élastique de photons par le cristal, aussi appelée diffusion Thomson. Nous serons amenés, dans les chapitres suivants à présenter des résultats concernant la diffusion inélastique ; aussi, il est naturel, avant d'aborder ces sujets de rappeler les fondements microscopiques de la diffusion élastique [7, 8].

La théorie de perturbation dépendant du temps permet d'obtenir la règle d'or de Fermi qui donne le nombre de transitions par unité de temps ; en reprenant les notations du paragraphe ci-dessus, nous pouvons en déduire les transitions dues au couplage avec les photons au premier ordre

$$\Gamma_{el} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \mathcal{H}_{I2} | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}), \quad (8)$$

où l'opérateur $\mathcal{H}_{I2} \propto a^\dagger a$, annihile un photon incident de vecteur d'onde \mathbf{k} et de polarisation e_λ , puis en crée un sortant de vecteur d'onde \mathbf{k}' et de polarisation $e_{\lambda'}$. Comme nous nous intéressons aux processus élastiques, donc laissant le système d'électrons dans l'état fondamental, l'évaluation de l'Eq. (8) revient donc à calculer l'élément de matrice $\langle \Psi_f | \mathcal{H}_{I2} | \Psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \langle \mathbf{k}', e_{\lambda'} | \mathcal{H}_{I2} | \mathbf{k}, e_\lambda \rangle | \psi_0 \rangle$. Où $|\psi_0\rangle$ représente l'état fondamental pour le système d'électrons alors que $|\mathbf{k}, e_\lambda\rangle$ correspond au système photonique. En utilisant l'expression du potentiel-vecteur donnée par l'Eq. (2) et le hamiltonien d'interaction de l'Eq. (6), nous obtenons

$$\langle \Psi_f | \mathcal{H}_{I2} | \Psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \langle \mathbf{k}', e_{\lambda'} | \mathcal{H}_{I2} | \mathbf{k}, e_\lambda \rangle | \psi_0 \rangle = \frac{\hbar c^2}{\mathcal{V} \omega_{\mathbf{k}}} \frac{e^2}{mc^2} e_{\lambda'}^* \cdot e_\lambda \sum_i \langle \psi_0 | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} | \psi_0 \rangle. \quad (9)$$

Nous avons fait ici apparaître explicitement la longueur de diffusion de Thomson² $r_0 = e^2/mc^2 \simeq 2.8 \times 10^{-15}\text{m}$, et nous avons introduit le vecteur de diffusion $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. L'élément de matrice de l'Eq. (9) dépend du volume de quantification du champ, pour nous affranchir de ce paramètre purement formel, il nous faut calculer non pas Γ_{el} , mais la section efficace différentielle pour laquelle, un photon d'énergie comprise entre E et $E + dE$ est diffusé dans un angle solide compris entre Ω et $\Omega + d\Omega$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\Gamma_{el} \rho_\gamma(E)}{c/\mathcal{V}} ; \text{ avec la densité de photons } \rho_\gamma(E) dE = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \frac{E^2}{\hbar^3 c^3} dE.$$

2. Dans notre système d'unités, le pré-facteur $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ est sous-entendu.

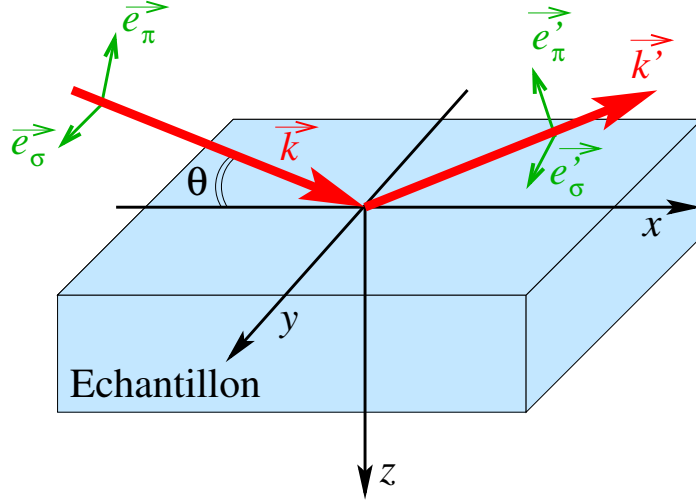


FIGURE 1 – Schéma présentant la géométrie d'une expérience de diffusion avec les vecteurs d'onde incidents et diffusés et les diverses polarisations possibles.

En effectuant l'intégration sur les énergies et en prenant en compte la distribution de Dirac de l'Eq. (8), nous arrivons à la section efficace différentielle

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left| \sum_i \langle \psi_0 | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} | \psi_0 \rangle \right|^2 (e_{\lambda'}^* \cdot e_{\lambda})^2. \quad (10)$$

Sur la figure 1, nous présentons les différentes polarisations usuelles pour une expérience de diffraction, sur la base de l'Eq. (10) nous notons que les polarisations croisées $\sigma \rightarrow \pi$ ou $\pi \rightarrow \sigma$ donnent des sections efficaces nulles; donc pour des photons non-polarisés, il suffit de prendre la moyenne

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left| \sum_i \langle \psi_0 | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} | \psi_0 \rangle \right|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = r_0^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} \rho_e(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r} + \mathbf{r}') ;$$

où $\rho_e(\mathbf{r})$ est la densité électronique au point \mathbf{r} et où nous reconnaissons le facteur de forme F dans l'expression $|F(\mathbf{q})|^2 = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} \rho_e(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$.

Dans un solide cristallin, il est possible d'écrire la densité électronique en fonction de la position des atomes \mathbf{r}_i par rapport aux nœuds du réseau $\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{m,n,p} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_{\text{atomes}}} \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{mnp}),$$

de sorte que le facteur de structure s'exprime finalement en fonction des vecteurs du réseau réciproque \mathbf{G}_{hkl} et du facteur de forme atomique $f(\mathbf{G}_{hkl})$

$$|F(\mathbf{G}_{hkl})|^2 = |f(\mathbf{G}_{hkl})|^2 \left| \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_{\text{atomes}}} \exp(i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2. \quad (11)$$

Comme cela est bien connu, nous retrouvons que, pour la diffusion élastique Thomson, la section efficace dépend de la géométrie du réseau et que le terme en $\exp(i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i)$ peut

parfois valoir zéro pour des combinaisons particulières des indices de Miller h , k , et ℓ . Il s'agit des conditions d'extinction utilisées en cristallographie pour déterminer le réseau de Bravais auquel appartient l'échantillon étudié.

Dans ce paragraphe, nous avons brièvement rappelé les bases de la diffusion élastique de lumière permettant de déterminer les caractéristiques structurales d'un matériau. Nous avons pour cela utilisé la règle d'or de Fermi de l'Eq. (8) donnant le couplage de la matière aux photons et les transitions que nous pouvons en attendre à l'ordre 1. Si nous poussions cette étude à l'ordre 2, il nous faudrait alors prendre en compte les termes \mathcal{H}_{I1} et \mathcal{H}_{IB} de l'Eq. (6) pour compléter la règle d'or de Fermi. Ceci nous conduirait alors, dans le cas où les photons sont proches d'un seuil d'absorption du matériau, à l'analyse d'un autre type de diffusion : la diffusion élastique résonante (Resonating Elastic X-ray Scattering (REXS)).

Nous devons alors noter que la technique REXS permet d'aller au-delà de la simple caractérisation structurale qu'est la diffraction. En effet, elle permet, par exemple, d'étudier les mises en ordre magnétiques ou orbitales, et nous dirigeons le lecteur intéressé vers des notes de cours détaillées [7] ou des articles plus techniques sur le sujet. Ainsi, dans le cadre des vanadates, et plus précisément pour le composé V_2O_3 , Fabrizio et collaborateurs ont prédit qu'une mise en ordre orbitale pouvait être observée par REXS [9, 10], ce qui a été confirmé expérimentalement [11]. Cette technique a maintenant fait ses preuves et est utilisée pour d'autres composés, comme les manganites pour lesquelles les diagrammes de phase sont riches et montrent une physique complexe avec une interaction importante entre les degrés de liberté de spin et d'orbitale [12].

4.3 CONCLUSION

Nous venons de rappeler dans ce chapitre les bases du couplage d'un système de charges à un champ électromagnétique extérieur.

Volontairement, nous sommes pour l'instant restés dans un cadre purement formel et le hamiltonien décrivant le système de charges n'a pas été décrit explicitement. Cependant, nous avons tout de même pu apprécier la forme des différents termes de couplage électron-photon du hamiltonien et évaluer leur importance relative pour des matériaux cristallins standards. Le cas particulier de la diffusion élastique Thomson a été évoqué et a permis d'introduire la règle d'or de Fermi qui sera utilisée pour le cas des diffusions inélastiques que nous aborderons dans les prochaines parties de ce rapport.

Avant de passer à l'interaction lumière-matière dans les systèmes électroniques corrélés qui forment le cœur de notre sujet, il nous faut tout d'abord introduire brièvement le modèle le plus courant décrivant ce type de systèmes. Le chapitre suivant est donc consacré au modèle de Hubbard et à l'origine du magnétisme qui peut découler de celui-ci.

DU MODÈLE DE HUBBARD AU MAGNÉTISME

Il est évident, déjà à l'échelle atomique, que le magnétisme est une propriété intimement liée aux électrons. Par-delà la théorie des bandes, un des modèles les plus simples à comprendre, bien que la physique à laquelle il donne lieu soit complexe, concernant les électrons dans les solides est le modèle de Hubbard à une bande. Il s'agit d'un modèle prenant en compte les interactions électron-électron et donc les effets collectifs, ce qui permet d'appréhender des phénomènes non triviaux comme, par exemple la transition de Mott métal-isolant.

Ce modèle très simple est constitué essentiellement de deux termes : un terme d'énergie cinétique et un terme d'interaction coulombienne entre les \mathcal{N} électrons du système.

Le premier terme, d'énergie cinétique est diagonal dans l'espace réciproque. Dans le formalisme de la seconde quantification, où $c_{i,\sigma}$ correspond à l'annihilation d'un électron de spin σ au site i , et où $c_{j,\sigma}^\dagger$ correspond à la création d'un électron de spin σ au site j , il nous est possible d'écrire un terme de bande sous la forme :

$$\mathcal{H}_K = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}, \quad (12)$$

t étant l'intégrale de saut de l'électron entre les deux sites voisins i et j . Nous voyons qu'il est possible de diagonaliser cet Hamiltonien en passant dans l'espace réciproque ; en effet, en faisant une simple transformée de Fourier, nous obtenons :

$$\mathcal{H}_K = -t \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k},\sigma} ; \text{ avec } n_{\mathbf{k},\sigma} = c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}. \quad (13)$$

Où $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est la dispersion, en cosinus des électrons.

Le second terme représente la répulsion coulombienne, notée U qui va être ressentie par deux électrons, de spins opposés, se trouvant au même site ; ce terme est quant à lui diagonal dans l'espace direct et s'écrit :

$$\mathcal{H}_U = U \sum_j n_{j,\uparrow} n_{j,\downarrow}. \quad (14)$$

Il nous est éventuellement possible de placer notre système d'électrons dans un champ magnétique uniforme H , parallèle à l'axe de quantification de telle sorte que le hamiltonien décrivant le système soit donné par :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_U - \frac{g\mu_B H}{2} \sum_j (n_{j,\uparrow} - n_{j,\downarrow}), \quad (15)$$

où g est le facteur gyromagnétique.

Nous appelons système fortement corrélé un système pour lequel les interactions (corrélations) électroniques ne sont pas négligeables, dans ce cas nous avons donc $U \neq 0$ et $t \neq 0$.

5.1 OBSERVATIONS GÉNÉRALES

Nous pouvons en premier lieu formuler plusieurs remarques concernant le hamiltonien décrit par l'Eq. (15) : il s'agit d'un modèle qui peut être affiné et dont il existe plusieurs variations telles que les modèles multi-bandes. Le choix d'étudier un modèle multi-bandes plutôt que celui présenté ici relève simplement de la physique que nous souhaitons étudier ; le modèle à une bande pouvant en effet être vu comme un modèle effectif de la version multi-bande, il est important de se demander si la physique observée est décrite par notre choix de modèle. Par exemple, pour analyser la formation de singulets de type Zhang-Rice dans les cuprates, où des paires d'électrons se forment, l'un des électrons sur un site de cuivre, l'autre se délocalisant sur les ligands voisins, il est nécessaire d'utiliser un modèle multi-bandes. Par contre, l'étude générale de la transition métal-isolant peut se faire grâce à un modèle à une bande.

Nous ne souhaitons, dans ce chapitre, que faire une brève introduction aux modèles utilisés pour décrire certains systèmes de fermions corrélés, et afin de garder une approche simple, nous limiterons donc à dessein notre discussion au modèle à une bande de l'Eq. (15).

Dans ce cadre, une rapide inspection combinée des Eqs. (12) & (14), nous donne un cas simple pour définir la terminologie que nous allons utiliser plus loin. Dans le modèle de Hubbard, il existe 4 états par site : $|0\rangle$, $|\downarrow\rangle$, $|\uparrow\rangle$ et $|\uparrow\downarrow\rangle$. Prenons le cas d'un système à demi-remplissage : \mathcal{N} électrons pour \mathcal{N} sites.

Partant de la limite atomique, pour laquelle $t = 0$, nous voyons que les énergies propres du hamiltonien sont $E = 0, U, 2U, \dots, \frac{\mathcal{N}}{2}U$, à mesure que nous avons de plus en plus de sites doublement occupés. L'état fondamental, représente un état pour lequel chaque site est simplement occupé, de plus, puisque nous nous sommes placés dans la limite atomique, notre système est isolant.

Avec le même remplissage, analysons maintenant la limite "*tight-binding*" (liaisons fortes), pour laquelle $U = 0$ et $t \neq 0$. Nous obtenons cette fois-ci un système conducteur avec des énergies propres du type $E_{\mathbf{k}} = -2t \sum_{\delta} \cos(\mathbf{k} \cdot \delta)$ comme nous l'avons déjà évoqué plus haut.

Plaçons nous maintenant dans le cas intermédiaire, dans la limite $U \gg t$, les niveaux atomiques discrets commencent alors à se mélanger, s'hybrider, et forment des sous-bandes de Hubbard comme indiqué sur la figure 2. Si la largeur des bandes est faible, le système demeure isolant : nous avons la présence d'un gap de Mott.

Nous avons vu que partant de la limite atomique, ou de la limite de liaisons fortes, le spin des électrons n'intervient pas. Nous pouvons dès lors nous interroger quant à l'origine microscopique du magnétisme à partir de ce modèle de fermions corrélés. Nous allons voir, dans les paragraphes suivants que le magnétisme émerge naturellement du modèle de Hubbard.

5.2 DE HUBBARD À HEISENBERG

Nous allons maintenant chercher à expliquer les excitations de basses énergies qui peuvent avoir lieu dans la sous-bande basse de Hubbard, nous allons voir qu'il s'agit d'excitations magnétiques, ou liées au magnétisme. Plaçons nous de nouveau dans la limite $U \gg t$, nous avons donc un isolant de Mott, et nous pouvons alors traiter le terme

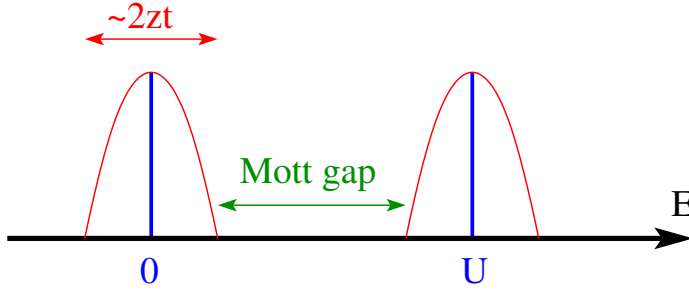


FIGURE 2 – Schéma présentant la formation des sous-bandes de Hubbard : les niveaux atomiques sont représentés en bleu, l'élargissement des bandes dû au terme cinétique est représenté en rouge ; t est l'amplitude du terme de saut alors que z est la coordonnée du réseau. Le gap de Mott-Hubbard est la différence d'énergie entre la sous-bande haute et la sous-bande basse.

cinétique \mathcal{H}_K comme une perturbation. Il est équivalent de considérer une transformation canonique en récrivant

$$\mathcal{H}_K = T^+ + T^- + T^0,$$

où les opérateurs T^\pm connectent les sous-bandes entre elles. Le but de cette réécriture étant, à terme, d'effectuer une rotation qui nous place dans la sous-bande basse.¹ Une représentation graphique des opérateurs $T^{\pm,0}$ est donnée en figure 3.

La rotation peut alors être écrite formellement à l'aide d'un opérateur \mathcal{S} que nous ne connaissons pas et que nous devons construire pas-à-pas :

$$\mathcal{H}_{eff} = e^{i\mathcal{S}} \mathcal{H} e^{-i\mathcal{S}} = \mathcal{H} + i[\mathcal{S}, \mathcal{H}] + \frac{i^2}{2} [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}]] + \dots$$

soit en développant

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{eff} &= \mathcal{H}_U + T^+ + T^- + T^0 + i[\mathcal{S}, \mathcal{H}_U] \\ &\quad + i[\mathcal{S}, T^+ + T^- + T^0] + \frac{i^2}{2} [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}]] + \dots \end{aligned}$$

Comme nous souhaitons analyser uniquement ce qui se passe dans la sous-bande basse de Hubbard, il nous faut donc trouver, au plus bas ordre un opérateur \mathcal{S} qui soit de telle sorte que $i[\mathcal{S}, \mathcal{H}_U] = -(T^+ + T^-)$. Nous obtenons : $\mathcal{S} = -\frac{i}{U} (T^+ - T^-)$, et nous avons ainsi, à l'ordre t^2/U

$$\mathcal{H}_{eff} = T^0 + \mathcal{H}_U + \frac{1}{U} [T^+, T^-].$$

En utilisant les opérateurs de spins définis par :

$$\begin{aligned} S_i^+ &= c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \\ S_i^- &= c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} \\ S_i^z &= \frac{c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}}{2} \end{aligned}$$

le hamiltonien effectif s'écrit

$$\mathcal{H}_{eff} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} \left[(1 - n_{i-\sigma}) c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) + h.c. \right] + \frac{4t^2}{U} \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{n_i n_j}{4} \right]. \quad (16)$$

1. L'obtention d'un hamiltonien effectif par cette méthode, et la discussion subtile de la présence ou non de termes à trois corps est faite avec les détails techniques dans le livre de Patrik Fazekas [13].

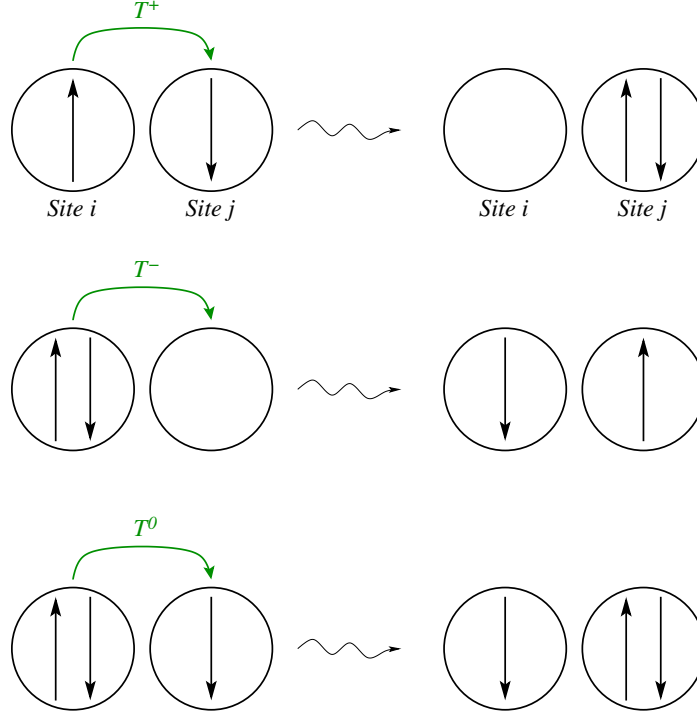


FIGURE 3 – Représentation graphique des opérateurs connectant les sous-bandes de Hubbard : deux sites voisins i et j sont schématisés par des cercles. T^+ permet de passer de la sous-bande basse à la sous-bande haute, alors que T^- effectue l'opération inverse. T^0 conserve la sous-bande dans laquelle nous nous trouvons.

1. Il s'agit du modèle t - J constitué d'un premier terme de saut corrélé et d'un second terme purement magnétique d'échange entre spins proches voisins. Lorsque nous nous plaçons à demi-remplissage, avec $n_i = n_j = 1$, le terme cinétique devient nul à cause de la présence des projecteurs, et nous obtenons finalement le modèle de Heisenberg :

$$\mathcal{H}_{\text{Heis.}} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad \text{avec } J = \frac{4t^2}{U}. \quad (17)$$

Ainsi que l'ont montré plusieurs auteurs comme MacDonald *et al.* [14] ou Delannoy *et al.* [15] il est possible de pousser cette transformation unitaire systématique à des ordres plus élevés, ce qui provoque dans le modèle effectif une renormalisation de l'échange J ainsi que l'apparition de termes d'échanges à plus longue portée et à plusieurs corps.

5.3 FERROMAGNÉTISME ITINÉRANT

La dérivation du modèle de Heisenberg, comme modèle effectif décrivant la physique basse énergie du modèle de Hubbard nous a montré que le couplage entre deux spins proches voisins est *a priori* antiferromagnétique puisque $J = \frac{4t^2}{U} > 0$. L'origine microscopique du ferromagnétisme est donc à chercher ailleurs. Nous allons, dans ce paragraphe décrire l'origine microscopique du ferromagnétisme itinérant dans le cadre d'un modèle à une bande.

En réponse à un champ magnétique extérieur, comme indiqué dans l'Eq. (15), le système, formé d'électrons va naturellement se polariser. Une étude en champ moyen du hamiltonien de Hubbard, parfois appelée modèle de Stoner, explique l'origine d'un état fondamental ferromagnétique.

Nous avons une aimantation qu'il est possible de définir avec les observables suivantes :

$$\begin{cases} \langle n_{j,\uparrow} \rangle &= \frac{n}{2} + m \\ \langle n_{j,\downarrow} \rangle &= \frac{n}{2} - m \end{cases}$$

ce qui donne une énergie potentielle factorisée en $U \left(\frac{n^2}{4} - m^2 \right)$ à laquelle doit s'ajouter l'énergie provenant du terme de bande. En introduisant la densité d'électron à l'énergie ϵ , notée $\rho(\epsilon)$, de telle sorte que

$$\int_0^{\mu_{\uparrow}} \rho(\epsilon) d\epsilon = n_{\uparrow} ; \text{ et } \int_0^{\mu_{\downarrow}} \rho(\epsilon) d\epsilon = n_{\downarrow},$$

ainsi, nous avons $m = \int_{\mu_{\downarrow}}^{\mu_{\uparrow}} \rho(\epsilon) d\epsilon$ et $\frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial m} = \pm \frac{1}{\rho(\mu_{\pm})}$, et nous pouvons écrire l'énergie totale du système en fonction de l'aimantation m

$$E(m) = \int_0^{\mu_{\uparrow}} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{\mu_{\downarrow}} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon + U \left(\frac{n^2}{4} - m^2 \right) - g\mu_B H m.$$

De fait, il est plus utile de connaître la différence d'énergie par rapport au système non-aimanté

$$\Delta E = \int_{\mu_{\downarrow}}^{\mu_{\uparrow}} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon - U m^2 - g\mu_B H m,$$

pour un champ magnétique faible, nous assimilons la densité d'électron à la densité au niveau de Fermi, $\rho(\epsilon) \approx \rho(\epsilon_F)$,

$$\Delta E = \left[\frac{1}{\rho(\epsilon_F)} - U \right] m^2 - g\mu_B H m.$$

A champ nul, nous retrouvons immédiatement le critère de Stoner en minimisant cette dernière expression

$$U \rho(\epsilon_F) = 1. \quad (18)$$

Pour des champs faibles, nous pouvons calculer la susceptibilité en fonction des interactions électron-électron

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \rho(\epsilon_F) U} ; \text{ avec } \chi_0 = \frac{g^2 \mu_B^2 \rho(\epsilon_F)}{2}. \quad (19)$$

Nous voyons ainsi qu'une instabilité magnétique aura lieu lorsque les interactions électroniques atteindront une valeur critique U_c pour laquelle un ordre ferromagnétique est établi. Le critère de l'Eq. (18) nous donne $U_c = 1/\rho(\epsilon_F) \sim 2zt$ la largeur de bande.

La réalité que nous venons de décrire à l'aide du modèle de Stoner n'est valable que dans le cadre d'un ferromagnétisme itinérant faible, pour lequel la température de Curie reste basse. D'autres mécanismes microscopiques à l'origine du ferromagnétisme peuvent

bien entendu être traités, mais ils font appel à des modèles plus complexes que le hamiltonien de Hubbard à une bande.² Dans le cadre des manganites, par exemple, nous pouvons mentionner le mécanisme dit de double échange [17, 18, 19] qui peut faire intervenir plusieurs jeux d'orbitales par site, et donc le spin de cœur associé aux électrons des orbitales t_{2g} . De la sorte, le couplage de Hund avec les spins de cœur peut favoriser un échange ferromagnétique.

5.4 SUPER-ÉCHANGE FERRO- OU ANTIFERROMAGNÉTIQUE : RÈGLES DE GOODENOUGH-KANAMORI-ANDERSON

Nous allons, dans ce paragraphe faire une incursion dans les modèles de Hubbard multi-bandes. Le but étant de montrer, pour des spins localisés, qu'il est formellement possible de comprendre l'origine ferromagnétique ou antiferromagnétique d'un terme d'échange. Les critères de base permettant de savoir si une liaison va conduire à un couplage ferro- ou antiferromagnétique ont été obtenus, dans la fin des années 1950 par Goodenough, Kanamori, Anderson (GKA) [20, 21, 22]. Nous notons toutefois que les études menées dans ces papiers sont bien plus exhaustives (discussion en fonction de la valence relative des cations, ...) que le simple résumé que nous proposons ici.

Prenons, pour notre démonstration, le cas de composés du type oxyde de cuivre tels que peuvent être La_2CuO_4 ou CuGeO_3 . Dans ces deux cas, les sites de cuivre sont formellement $3d^9$ et se trouvent dans un environnement tel que le champ cristallin favorise l'occupation du trou par l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Cependant, la position relative des oxygènes entre deux sites de cuivre voisins fait que nous sommes en présence de deux géométries : pour le premier composé le lien Cu–O–Cu forme un angle de 180° , alors que pour le second, l'angle est de 90° , comme indiqué sur la figure 4.

De façon générique, nous pouvons écrire un modèle de Hubbard multi-bandes $\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{U}$, adapté aux deux cas dont le terme cinétique est de la forme

$$\mathcal{T} = t_{pd} \sum_{i,\alpha} P_{i,\alpha} p_{\alpha,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} + h.c., \quad (20)$$

alors que le terme potentiel, inclut l'énergie coulombienne ainsi que l'énergie sur site

$$\mathcal{U} = U_{dd} \sum_i \left(d_{i,\uparrow}^\dagger d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^\dagger d_{i,\downarrow} \right) + U_{pp} \sum_{\alpha=x,y} \left(p_{\alpha,\uparrow}^\dagger p_{\alpha,\uparrow} p_{\alpha,\downarrow}^\dagger p_{\alpha,\downarrow} \right) + \epsilon_d \sum_{\sigma,i} d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} + \epsilon_p \sum_{\sigma,\alpha} p_{\alpha,\sigma}^\dagger p_{\alpha,\sigma}. \quad (21)$$

Les indices i désignent les sites de cuivre, l'indice α fait référence aux orbitales p_x ou p_y de l'oxygène ; le facteur $P_{i,\alpha}$ dans le terme de saut de l'Eq. (20) peut valoir ± 1 ou 0, selon la phase donnée par le saut d'un site de cuivre vers l'orbitale du ligand. Par exemple, dans le cas d'un angle de 180° , nous avons $P_{i,y} = 0$ puisque le saut de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ vers l'orbitale p_y , comme indiqué dans la Fig. 4 est interdit par symétrie, alors que $P_{1,x} = +1$ et $P_{2,x} = -1$ à cause du changement relatif de phase. Dans le cas d'un angle à 90° , pour la même raison de symétrie que précédemment, nous avons $P_{1,y} = P_{2,x} = 0$; d'autre part, $P_{1,x} = P_{2,y} = 1$.

En ce qui concerne la partie potentielle de l'Eq. (21), nous prenons arbitrairement $\epsilon_d = 0$, le seul paramètre pertinent, la différence d'énergie sur site $\Delta = \epsilon_p - \epsilon_d > 0$ est appelée

2. Nous mettons à part le ferromagnétisme de Nagaoka qui, bien qu'exact et à ce titre fondateur, reste purement théorique car restreint uniquement à la limite $U \rightarrow \infty$ [16].

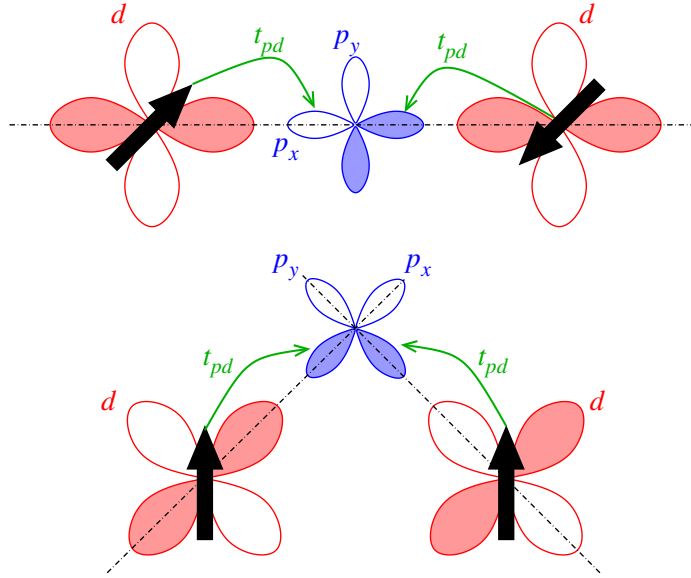


FIGURE 4 – Géométries à 180° (haut) et à 90° (bas) pour un système constitué de deux sites de cuivre représentés par des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et un ligand pontant représenté par les orbitales p_x et p_y .

énergie de transfert de charge. Ce paramètre, ainsi que la répulsion coulombienne U_{dd} jouent un rôle fondamental pour déterminer, par exemple, le type de phase isolante à laquelle nous avons affaire. Zaanen, Sawatzky et Allen ont établi un diagramme (voir figure 5) listant les différentes phases dans cet espace de paramètres [23] : la phase A correspond à un isolant de Mott-Hubbard, tandis que la phase B, à température nulle, donnera des isolants de transfert de charge. Dans un matériau isolant tel qu'un oxyde de métal de transition, l'ordre de grandeur de Δ est de quelques eV tout au plus. Puisque nous nous intéressons dans ce paragraphe au cas de spins localisés, nous restreindrons donc notre étude aux phases isolantes.

D'autre part, nous avons omis un terme dans l'Eq. (21), puisque nous considérons un jeu de deux orbitales (p_x et p_y) sur le site d'oxygène, nous devrions ajouter le couplage de Hund³ J_H sur ce site correspondant à un échange ferromagnétique intra-atomique. Celui-ci prend la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{\text{Hund}} = -J_H \sum_{\alpha, \alpha', \sigma, \sigma'} (1 - \delta_{\alpha, \alpha'}) \left[\delta_{\sigma, \sigma'} n_{\alpha, \sigma} n_{\alpha', \sigma'} + (1 - \delta_{\sigma, \sigma'}) p_{\alpha, \sigma}^\dagger p_{\alpha, \sigma'} p_{\alpha', \sigma'}^\dagger p_{\alpha', \sigma} \right]. \quad (22)$$

Dans la limite d'une répulsion coulombienne U_{dd} très importante⁴ sur les sites de cuivre et, en traitant le terme cinétique en perturbation $t_{pd} \ll \Delta$ au quatrième ordre, nous obtenons un échange effectif entre deux sites de cuivre voisins.

Pour une liaison Cu–O–Cu à 180°, le couplage de Hund n'est pas pertinent et nous avons

$$J_{\text{eff.180}^\circ} \propto \frac{t_{pd}^4}{\Delta^2 (2\Delta + U_{pp})} > 0. \quad (23)$$

3. Le couplage de Hund entre deux orbitales a et b s'écrit $J_H = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi_a^*(\mathbf{r}) \varphi_b^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_b(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}')$.

4. De façon à pouvoir négliger la double occupation sur ces sites.

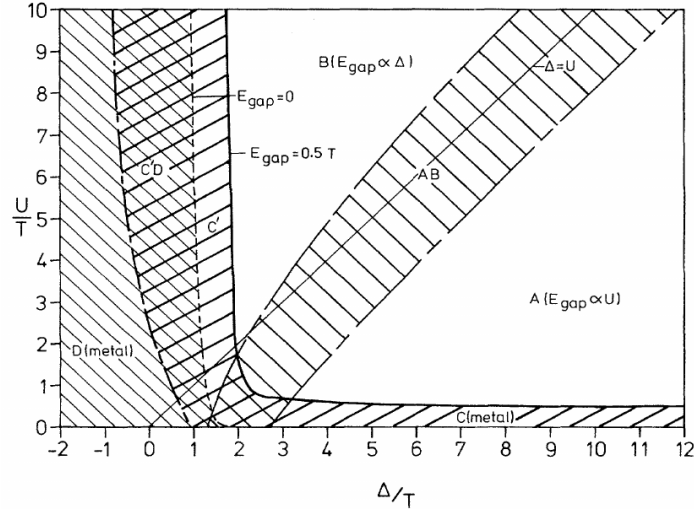


FIGURE 5 – Diagramme de phase établi par Zaanen, Sawatzky et Allen [23] en fonction de l'énergie de transfert de charge et de la répulsion coulombienne.

Dans le cas d'une liaison Cu–O–Cu à 90°, chaque trou saute sur l'oxygène et ressent le couplage de Hund, la symétrie empêchant chaque trou de poursuivre son chemin vers le prochain site de cuivre, les trous reviennent sur leur site de cuivre originel. Il résulte de ce processus un échange effectif ferromagnétique de la forme

$$J_{\text{eff},90^\circ} \propto -J_H \frac{t_{pd}^4}{\Delta^2 (2\Delta + U_{pp})^2} < 0. \quad (24)$$

A travers cet exemple simple, nous avons vu que, pour des spins localisés, nous pouvons appréhender les mécanismes microscopiques de base conduisant à un échange effectif ferromagnétique ou antiferromagnétique. Nous notons toutefois que l'exemple donné ici demeure un cas d'école : la règle de GKA donnant un échange ferromagnétique pour une liaison avec angle de 90° et antiferromagnétique pour un angle de 180°, peut en effet être violée si nous considérons, par exemple, un jeu d'orbitales sur chaque site de métal de transition [24]. D'autre part, une variation même minime de l'angle autour de 90° peut avoir des conséquences drastiques. En effet, en s'écartant de cet angle, l'argument de symétrie donnant une amplitude de saut nulle pour certaines orbitales ne tient plus, les orbitales du ligand peuvent s'hybrider de part et d'autre avec les orbitales du métal de transition, contribuant à un échange effectif antiferromagnétique.

5.5 EN RÉSUMÉ

Ce chapitre a été l'occasion de rappeler au lecteur le hamiltonien de Hubbard à une bande et l'origine du magnétisme dans ce modèle. A travers une transformation canonique nous avons montré comment passer du modèle de Hubbard au modèle effectif d'Heisenberg dont le couplage est, dans ce cas, antiferromagnétique. L'origine du ferromagnétisme a pu être aperçue de deux façons différentes : grâce à l'approche champ-moyen du modèle de Stoner pour le ferromagnétisme itinérant, mais aussi par le mécanisme microscopique

GKA qui nous a donné l'occasion d'évoquer les modèles multi-bandes qui seront réutilisés plus tard.

Maintenant que les modèles les plus conventionnels de fermions corrélés sont posés, nous allons nous tourner, dans le prochain chapitre, vers le couplage du modèle de Hubbard aux photons et étudier la substitution de Peierls.

PHOTONS DE BASSES ÉNERGIES : TRANSITIONS INTER-SITES ET SUBSTITUTION DE PEIERLS

Le couplage d'un système d'électrons aux photons peut induire des transitions électroniques intra et inter-site ; dans cette partie nous nous intéressons dans un premier temps à des photons dont l'énergie est susceptible de provoquer des transitions inter-sites. La substitution de Peierls permet dans ce cas de décrire la création d'un courant entre différents sites. Nous allons montrer que l'électron acquiert une phase lorsqu'il se couple aux photons, ce qui se traduit par un terme cinétique supplémentaire dans un modèle de Hubbard.

Dans le contexte des isolants de Mott, pour lesquels la répulsion coulombienne est importante, il est bien connu que le fondamental et les premiers états excités peuvent être étudiés à travers un modèle effectif de spins où le degré de liberté lié à la charge est gelé. Passer d'un modèle de type Hubbard à un modèle effectif de type Heisenberg (où Kugel-Khomskii si un degré de liberté orbital est conservé) revient à faire, comme nous l'avons rappelé au paragraphe 5.2, une transformation canonique, ou, de façon équivalente, à prendre le terme cinétique comme une perturbation.

De la même manière, lorsqu'un isolant de Mott est couplé aux photons, le terme cinétique supplémentaire peut également être traité comme une perturbation. Il devient alors possible d'exprimer l'opérateur de diffusion de la lumière (opérateur courant) sous forme d'un opérateur effectif de spins comme cela a été réalisé par Shastry et Shraiman au début des années 1990 dans le cadre des cuprates [25, 26].

6.1 SUBSTITUTION DE PEIERLS

Si nous considérons un Hamiltonien général $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ dépendant de la position \mathbf{r} et de l'impulsion \mathbf{p} , alors, le couplage au potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ peut être réalisé par la transformation

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &\rightarrow \mathcal{H}\left(\mathbf{r}, \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\right) = \\ &\exp\left[-\frac{ie}{\hbar c} \int^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\boldsymbol{\ell}, t) \cdot d\boldsymbol{\ell}\right] \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp\left[\frac{ie}{\hbar c} \int^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\boldsymbol{\ell}, t) \cdot d\boldsymbol{\ell}\right] \end{aligned} \quad (25)$$

où nous avons utilisé $[\mathbf{r}, \mathbf{p}] = i\hbar$. Dans le formalisme de la seconde quantification, pour un problème à une bande, cette transformation revient donc à associer une phase aux opérateurs de création (c^\dagger) et d'annihilation (c). Nous pouvons résumer la transformation ainsi :

$$c_{i\sigma}^\dagger \rightarrow c_{i\sigma}^\dagger \exp\left[\frac{ie}{\hbar c} \int^{\mathbf{r}_i} \mathbf{A}(\boldsymbol{\ell}, t) \cdot d\boldsymbol{\ell}\right]$$

$$c_{i\sigma} \rightarrow c_{i\sigma} \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c} \int^{\mathbf{r}_i} \mathbf{A}(\boldsymbol{\ell}, t) \cdot d\boldsymbol{\ell}\right]$$

où l'indice i représente le site et l'indice σ le spin. Si nous utilisons cette transformation dans un modèle de Hubbard à une seule bande comme ci-dessous

$$\mathcal{H}_{\text{Hub}} = \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_U = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (26)$$

avec $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$, nous constatons que seul le terme cinétique \mathcal{H}_K est affecté par le couplage aux photons :

$$\mathcal{H}_K = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left\{ \exp \left[\frac{ie}{\hbar c} \int_{r_j}^{r_i} \mathbf{A}(\ell, t) \cdot d\ell \right] c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.} \right\}. \quad (27)$$

En supposant que le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\ell, t)$ ne varie que faiblement entre deux sites voisins situés en \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j , nous avons $\int_{r_j}^{r_i} \mathbf{A}(\ell, t) \cdot d\ell = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$, de sorte qu'un développement de l'Eq.(27) donne

$$\mathcal{H}_K = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left\{ \left[1 + \frac{ie}{\hbar c} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right] c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.} \right\}.$$

Pour fixer les idées, limitons nous à un potentiel vecteur homogène sur tous les sites considérés et plaçons ce modèle sur un réseau carré de paramètre de maille a , de telle sorte que nous puissions noter $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = a\delta_{ij}$, alors nous avons

$$\mathcal{H}_K = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.} \right) - t \frac{iea}{\hbar c} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \delta_{ij} \cdot \mathbf{A}(t) \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \text{h.c.} \right).$$

Alors que le premier terme demeure le terme cinétique usuel du modèle de Hubbard, nous remarquons que le couplage aux photons fait apparaître un second terme qui a la forme d'un courant entre les sites i et j :

$$\mathcal{H}_{I1} = -t \frac{iea}{\hbar c} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \delta_{ij} \cdot \mathbf{A}(t) \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \text{h.c.} \right). \quad (28)$$

Ce terme correspond à celui introduit dans le hamiltonien d'interaction lumière-matière de l'Eq. (6) : il s'agit d'un terme linéaire en terme d'opérateur création/annihilation de photon. Il est à remarquer que le courant induit par la lumière dépend de la projection du potentiel vecteur sur le lien considéré, nous voyons ainsi que connaître la polarisation de la lumière est essentielle à la bonne compréhension de l'excitation créée par le photon sur le matériau.

6.2 POLARISATION DE LA LUMIÈRE

Comme nous l'avons brièvement évoqué en fin de paragraphe précédent, la polarisation de la lumière joue un rôle prépondérant dans les expériences de diffusion de photons. En effet, si, comme nous l'avons vu pour la diffusion élastique au paragraphe 4.2, le terme \mathcal{H}_{I2} ne contribue pas à la section efficace de l'Eq. (8) lorsque les polarisations sont croisées, il n'en va pas de même pour les autres termes qui, à plus hauts ordres, vont contribuer quelle que soit la polarisation. Il est donc essentiel de pouvoir comprendre le rôle de la polarisation et, éventuellement, classer les processus en fonction de la géométrie adoptée pour l'expérience de diffusion. Ce sont en réalité les états couplés à \mathcal{H}_{I1} et leurs caractéristiques telles que leurs symétries ou nombres quantiques qui permettent de classer les états qui contribuent à la diffusion et ceux qui n'y contribuent pas.

Généralement, les processus de diffusion sont référencés en utilisant des arguments issus de la théorie des groupes. En effet, il est clair que le terme de courant donné en Eq. (28)

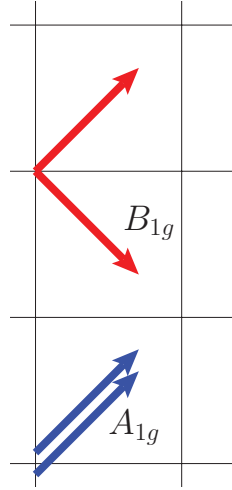


FIGURE 6 – Géométries de diffusions Raman A_{1g} et B_{1g} pour le réseau carré.

va, par exemple, connecter l'état fondamental $|\psi_0\rangle$, à un état $|\psi_i\rangle$ ayant une fluctuation de densité de charge dont la symétrie sera gouvernée par la polarisation. La réponse obtenue par une expérience de diffusion est alors liée aux éléments de matrices $\langle\psi_i|\mathcal{H}_{I1}|\psi_0\rangle$. Il est possible de décomposer ces éléments de matrices selon les représentations irréductibles des groupes ponctuels de symétrie de l'échantillon [27, 28, 26, 29].

Pour le cas du réseau carré que nous reverrons par la suite, nous donnons en figure 6, les deux principales géométries que nous discuterons. Il s'agit des géométries notées A_{1g} et B_{1g} , les flèches sur la figure représentant les polarisations entrantes et sortantes. Une étude complète et systématique est donnée dans le tableau I de la référence [25].

6.3 POUR CONCLURE

La substitution de Peierls décrite dans ce chapitre consiste en la génération d'un terme de courant inter-sites induit par le couplage aux photons. Nous avons montré que la polarisation de la lumière apparaît explicitement dans ce terme de courant *via* la projection du vecteur polarisation sur le lien entre les sites considérés. Ainsi, nous avons vu que le courant induit par les photons provoque des modifications de la densité charge dans des directions particulières déterminées par la polarisation. Il est donc essentiel de pouvoir décomposer ces excitations sur la base de leurs symétries pour les classer. A cette fin, nous avons mentionné deux géométries de diffusions couramment utilisées en Raman.

Plus généralement, l'ensemble de cette partie nous a permis, à travers l'exemple des modèles de Hubbard et Heisenberg, de donner une définition des systèmes de fermions corrélés, d'aborder les mécanismes microscopiques à l'origine du magnétisme, et finalement, d'introduire un couplage de ces modèles aux photons.

La partie suivante va reprendre les modèles de Hubbard et Heisenberg, ainsi que la substitution de Peierls, afin d'étudier plus avant les excitations magnétiques et leur caractérisation par spectroscopie Raman. Nous verrons en particulier que le Raman, utilisé depuis près d'un siècle, peut se révéler être une technique de premier plan pour l'investigation de systèmes magnétiques non conventionnels.

Deuxième partie

DIFFUSION RAMAN MAGNÉTIQUE

DIFFUSION RAMAN MAGNÉTIQUE AVEC DE LA LUMIÈRE VISIBLE

7.1 PROCESSUS RAMAN

La diffusion Raman est un processus faisant intervenir deux photons : un photon entrant dans le matériau à sonder, et, un photon sortant de ce matériau. Les caractéristiques des photons – énergie ($\hbar\omega_{in}$, $\hbar\omega_{out}$), vecteurs d'ondes (\mathbf{k}_{in} , \mathbf{k}_{out}), polarisation (\mathbf{e}_{in} , \mathbf{e}_{out}) – sont connues ou déterminées expérimentalement. La différence entre les caractéristiques entrantes et sortantes, comme par exemple la perte d'énergie Raman $\hbar\Omega = \hbar(\omega_{in} - \omega_{out})$, permet alors de déduire les excitations qui ont été produites au sein du matériau, et donc ses propriétés physiques.

Bien entendu, l'interprétation du spectre Raman ne peut se faire que sur la base d'un modèle qui est supposé, *a priori*, être suffisant pour décrire la physique du système étudié. Lorsque nous avons affaire à un isolant de Mott, dont les excitations de basses énergies sont des excitations magnétiques, donc contenues dans la sous-bande basse de Hubbard, il est possible d'écrire l'opérateur de diffusion Raman comme un opérateur effectif de spins. En effet, de façon générale, l'écriture de la règle d'or de Fermi donne un nombre de transitions par unité de temps qui est proportionnel à :

$$I = 2\pi \sum_f |\langle \Psi_f | \mathcal{O} | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(E_0 - E_f + \hbar\Omega),$$

où nous avons ici la possibilité de considérer les processus inélastiques ($\hbar\Omega \neq 0$), pertinents pour le Raman, pour lesquels les états finals $|\Psi_f\rangle$ sont différents de l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$. L'effet du couplage du hamiltonien aux photons fait que nous pouvons récrire la règle d'or de Fermi en faisant intervenir les différents termes du hamiltonien d'interaction introduit à l'Eq. (6) :

$$I = 2\pi \sum_f \left| \langle \Psi_f | \mathcal{H}_{I2} | \Psi_0 \rangle + \sum_n \left(\frac{\langle \Psi_f | \mathcal{H}_{I1} + \mathcal{H}_{IB} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathcal{H}_{I1} + \mathcal{H}_{IB} | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0 - \hbar\omega_{in}} + \frac{\langle \Psi_f | \mathcal{H}_{I1} + \mathcal{H}_{IB} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathcal{H}_{I1} + \mathcal{H}_{IB} | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0 + \hbar\omega_{out}} \right) \right|^2 \delta(E_0 - E_f + \hbar\Omega), \quad (29)$$

où E_n est l'énergie de l'état intermédiaire $|\Psi_n\rangle$. Il est à remarquer que le premier terme de l'Eq. (29) contribue dès le premier ordre puisque $\mathcal{H}_{I2} \propto a^\dagger a$, alors que le second terme provient nécessairement du second ordre puisque, à l'ordre 1, nous avons $\langle \Psi_f | (a^\dagger + a) | \Psi_0 \rangle = 0$; le premier terme sera donc dit non-résonant, alors que le second est, quant à lui, résonant. Selon l'énergie du photon incident, il est donc possible de faire en sorte que le terme résonant domine.

Pour fixer les idées, prenons le modèle de Hubbard à une bande de l'Eq. (26), à demi-remplissage, sur réseau carré et dans la limite $U \gg t$, de telle sorte que nous avons un isolant de Mott. A l'ordre zéro en t , le fondamental est décrit en ayant chaque site simplement occupé, peut importe l'arrangement magnétique. A l'ordre deux, le fondamental, et

ses excitations de basses énergies sont dans la sous-bande basse de Hubbard, et peuvent être décrits par un hamiltonien effectif d'Heisenberg

$$\mathcal{H}_{\text{eff.}} = \frac{4t^2}{U} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (30)$$

pour lequel le fondamental est un ordre de type Néel à deux sous-réseaux. Lorsque nous couplons ce système aux photons, nous voyons que l'ajout d'un terme de courant entre deux sites voisins i et j , comme celui de l'Eq. (28) implique nécessairement un état $|\Psi_n\rangle$ de la sous-bande haute avec un site doublement occupé, donc d'énergie $E_n - E_0 = U$, à l'ordre 0. Nous avons vu que, pour des photons se trouvant dans le domaine du visible, nous avons $\mathcal{H}_{IB}/\mathcal{H}_{I1} \ll 1$, de plus, le vecteur d'onde associé à un photon visible $\mathbf{k}_{in,out}$ est tel que $k_{in,out}/k_{BZ} \ll 1$, où k_{BZ} représente la taille typique de la zone de Brillouin. La diffusion Raman se pratiquant dans le domaine du visible, elle ne vise donc qu'à sonder la physique au centre de la zone de Brillouin. Notons toutefois que l'investigation d'excitations électroniques à travers la zone de Brillouin peut parfois être réalisée, grâce à un couplage aux phonons par exemple. Donc, proche de la résonance, l'intensité Raman est donnée essentiellement par $I = 2\pi \sum_f |\langle \Psi_f | \mathcal{O}_{\text{eff.}} | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(E_0 - E_f + \hbar\Omega)$, avec

$$\mathcal{O}_{\text{eff.}} = \sum_n \mathcal{H}_{I1} |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \mathcal{H}_{I1} \left[\frac{1}{E_n - E_0 - \hbar\omega_{in}} + \frac{1}{E_n - E_0 + \hbar\omega_{out}} \right].$$

La réécriture de l'opérateur $\sum_n \mathcal{H}_{I1} |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \mathcal{H}_{I1}$, en utilisant la relation de fermeture nous permet finalement d'arriver à un opérateur effectif qui est de la forme :

$$\mathcal{O}_{\text{eff.}} \propto \sum_i \alpha_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\delta_{ij}} (e_{in} \cdot \delta_{ij}) (e_{out} \cdot \delta_{ij}) \left[\frac{1}{U - \hbar\omega_{in}} + \frac{1}{U + \hbar\omega_{out}} \right], \quad (31)$$

pour lequel la dépendance en fonction des polarisations entrante et sortante est explicite, et où α_{ij} dépend des paramètres de saut t_{ij} le long du lien $i - j$ considéré. Nous remarquons d'autre part, qu'à la résonance, le terme $\frac{1}{U - \hbar\omega_{in}}$ peut diverger ; en réalité, nous devons prendre en compte le fait que l'état intermédiaire doublement occupé est un état instable de temps de vie fini. Pour pallier ce problème, il est possible d'ajouter une partie imaginaire au dénominateur ($i\Gamma_n$), où $\Gamma_n = 1/\tau_n$ est l'inverse du temps de vie.

L'opérateur effectif de l'Eq. (31) est l'opérateur de diffusion de Fleury et Loudon [30, 31], la dérivation de cet opérateur à cet ordre ne fait intervenir que deux sites. Dans sa forme globale, il ne dépend donc pas du réseau comme nous l'avons montré dans le cadre d'une étude sur le réseau triangulaire [32]. Par contre, des différences marquantes apparaissent aux ordres supérieurs en fonction du réseau étudié, dans les termes d'échanges cycliques par exemple.

Il est à noter que cette dérivation microscopique, faite à l'origine par Shastry et Shraiman, pouvait faire apparaître des termes chiraux du type $\mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k)$ à l'ordre t^3/U^2 . Une redérivation systématique que nous avons faite dans un autre contexte dans le papier de Michaud *et al.* [33] montre que ces termes ne sont pas présents (au moins à cet ordre) ; ceci semble confirmer une étude indépendante menée par Ko et collaborateurs [34].

7.2 EXCITATIONS BI-MAGNONS

L'écriture de l'opérateur effectif de l'Eq. (31) fait intervenir explicitement des opérateurs de spin et permet donc de se rendre compte directement qu'il est possible de détecter,

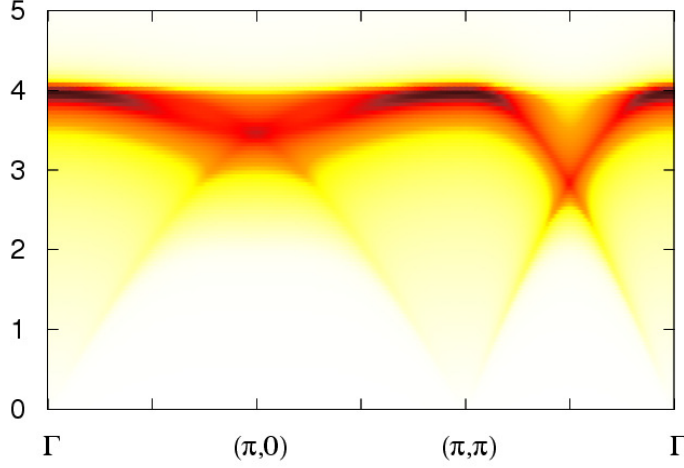


FIGURE 7 – Densité d'états bi-magnons (sans interaction magnon-magnon), pour un système de spins $S = 1/2$ sur réseau carré. Au centre de la zone de Brillouin, la densité d'état la plus importante se trouve à une énergie de $8JS = 4J$.

grâce à la diffusion inélastique de lumière, des excitations magnétiques. De plus, les règles de sélection pour les transitions optiques imposent, dans la limite du système que nous étudions, la conservation du spin total ; cela implique que les processus de diffusion ne peuvent donc pas faire intervenir un seul magnon. L'opérateur Loudon-Fleury donne en effet une réponse caractéristique pour les excitations bi-magnons.

Il ressort donc que les spectres de diffusion inélastique de lumière sur des systèmes magnétiques permettent un accès direct aux spectres de magnons. Reprenons en effet le cas d'un matériau antiferromagnétique sur réseau carré décrit par le hamiltonien (30), le spectre de magnon peut être calculé, par ondes de spins, selon la procédure habituelle en faisant des transformations de Holstein-Primakoff puis de Bogoliubov et donne :

$$E_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} = 4JS \sqrt{1 - \frac{1}{2} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]^2},$$

de cette expression nous pouvons déduire ce que serait une densité d'états bi-magnons, sans interaction magnon-magnon, à vecteur d'onde \mathbf{q} , c'est-à-dire, en ayant un magnon de vecteur d'onde \mathbf{k} et le second à $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$. La densité bi-magnon est donnée par :

$$n_0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\hbar(\Omega - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})),$$

qui peut être tracée le long des lignes de hautes symétries de la zone de Brillouin comme indiqué sur la figure 7. De cette figure, il paraît évident que, si l'on ne prend pas en compte les interactions magnon-magnon, la réponse Raman se fera pour une énergie $\hbar\Omega = 8JS$, soit $\hbar\Omega = 4J$ pour un système de spins $S = 1/2$. Nous voyons d'autre part sur cette figure que, contrairement à l'Inelastic Neutron Scattering (INS) qui peut aussi sonder les excitations bi-magnons (Appendice A), le Raman va plutôt sonder le haut du continuum bi-magnon.

En réalité, les interactions magnon-magnon jouent un rôle important (surtout pour $S = 1/2$), il faut aller au-delà des ondes de spin linéaires pour en tenir compte dans les calculs,

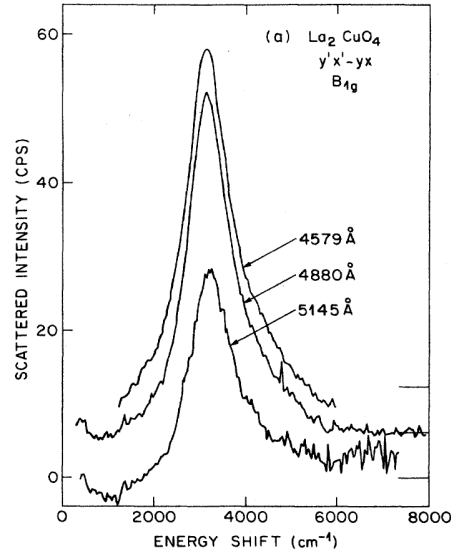


FIGURE 8 – Spectre Raman du composé La_2CuO_4 avec une polarisation B_{1g} pour des lasers de différentes longueurs d'onde. Tiré de Lyons *et al.* [37].

c'est ce qui a été fait par Canali et Girvin [35] ou Chubukov et Frenkel [36]. La prise en compte des interactions magnon-magnon entraîne alors un amollissement du pic de réponse Raman à $\hbar\Omega \sim 2.8J$ qui est comparable avec les observations expérimentales. A titre d'exemple historique, le spectre Raman mesuré par Lyons *et al.* [37] pour La_2CuO_4 est donné en figure 8 : il est possible de déduire la valeur de l'échange J pour ce composé à partir de la position du pic bi-magnons bien marqué à $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$; ce qui donne $J \simeq 130 \text{ meV}$ et qui est en accord avec les autres mesures effectuées sur ce composé.

DÉTECTION D'ORDRES MAGNÉTIQUES EXOTIQUES

8.1 CARACTÉRISATION CONVENTIONNELLE D'ORDRES MAGNÉTIQUES : LES NEUTRONS

Depuis les travaux fondateurs de Brockhouse et de Shull [38], la caractérisation d'un ordre magnétique utilise habituellement la diffusion de neutrons : les neutrons portant un spin, ils se couplent directement au magnétisme. Un ordre magnétique conventionnel, du type Néel, peut ainsi être détecté par diffusion élastique de neutrons, comme indiqué, à titre d'exemple historique, sur la figure 9. Comme nous pouvons le constater pour MnO, dont la température de Néel est de 120 K, le cliché de diffraction de neutron au-dessus de cette température n'indique que des pics relatifs à la structure cristallographique du composé, alors que pour $T = 80$ K, nous voyons d'autres pics apparaître, ceux-ci correspondent à la structure antiferromagnétique de type Néel. La diffusion inélastique de neutrons (INS), quant à elle, est l'outil de choix et de précision pour déterminer les excitations magnétiques dans les systèmes fortement corrélés. La section efficace de diffusion pour les neutrons est donnée par

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \sim \left| \langle \psi_f | \sum_i \mathbf{S}_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} | \psi_0 \rangle \right|^2, \quad (32)$$

où \mathbf{S}_i est l'opérateur de spin au site i . Il est donc possible de mesurer avec précision la dispersion du spectre de magnons à travers la zone de Brillouin.

Pour nous rendre compte de la précision de cette sonde, prenons l'exemple du composé $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ donné par Christensen et collaborateurs [39]. Il s'agit d'un isolant dont les sites de cuivre forment un réseau carré, de telle sorte que nous avons des spins $S = 1/2$ localisés sur réseau carré. Christensen *et al.* ont effectué des mesures d'INS sur ce composé (voir figure 10) et ont observé des déviations par rapport au spectre auquel nous pourrions nous attendre si nous avions un modèle de Heisenberg sur réseau carré. Si tel était le cas, nous aurions un état fondamental de Néel à deux sous-réseaux dont le spectre d'excitation serait qualitativement et quantitativement bien décrit par une théorie d'onde de spins. En effet, ce modèle est connu pour n'avoir que très peu de corrections quantiques, et une théorie d'ondes de spins à partir du fondamental classique de Néel donne de bonnes comparaisons avec l'expérience. Ce n'est pas le cas ici, en particulier à $(\pi, 0)$, où la précision de la mesure nous permet de constater une déviation. Christensen et collaborateurs attribuent cet écart à des corrections quantiques de courte portée provenant d'un état de liens de valences résonants (Resonating Valence Bond State (RVB)) [40]. En essence, ils cherchent à montrer que l'état de Néel, qui n'est pas un état propre du hamiltonien de Heisenberg, doit s'habiller d'une partie purement quantique, comme la formation de singulets, pour pouvoir interpréter leurs résultats expérimentaux. En réalité, une physique de type RVB ne peut pas être appréhendée dans le simple cadre d'un modèle de Heisenberg sur réseau carré avec des interactions limitées aux proches voisins. Il faut se rappeler, comme nous l'avons montré dans la partie précédente, que le modèle de Hei-

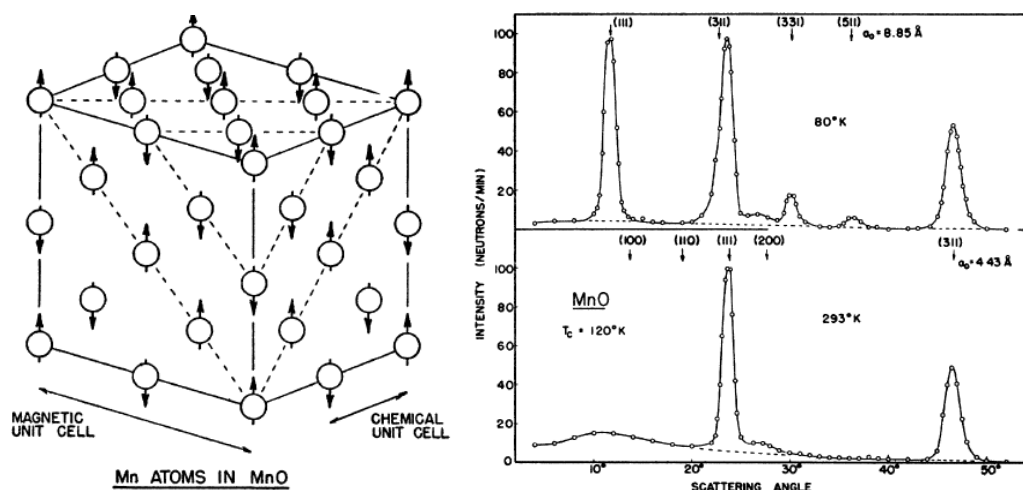


FIGURE 9 – Gauche : structure cristallographique de MnO sur laquelle les atomes Mn sont représentés avec leur spin. Droite : spectres de diffusion élastique de neutrons en dessus et en dessous de la température de Néel. Tiré de Shull *et al.* [38]

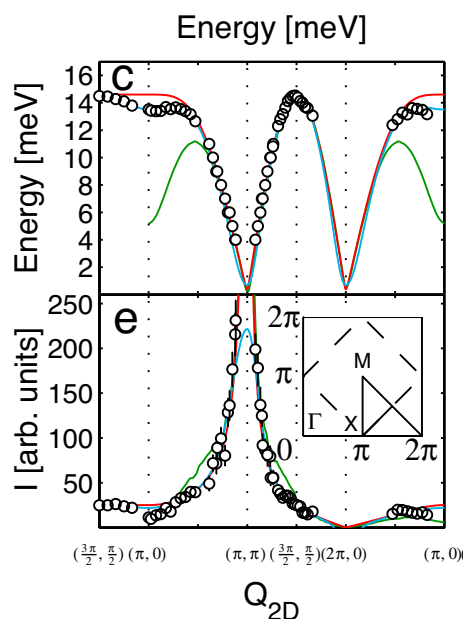


FIGURE 10 – Haut : relation de dispersion pour un magnon à travers la zone de Brillouin (carrée) du composé $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$. Les cercles correspondent aux mesures expérimentales INS. Bas : intensité des excitations de spin à travers la zone de Brillouin. Les courbes en rouge, bleu et vert représentent les calculs obtenus par, respectivement, théorie d'ondes de spin linéaire, développement en séries, et approche de type RVB. Tiré de Christensen *et al.* [39]

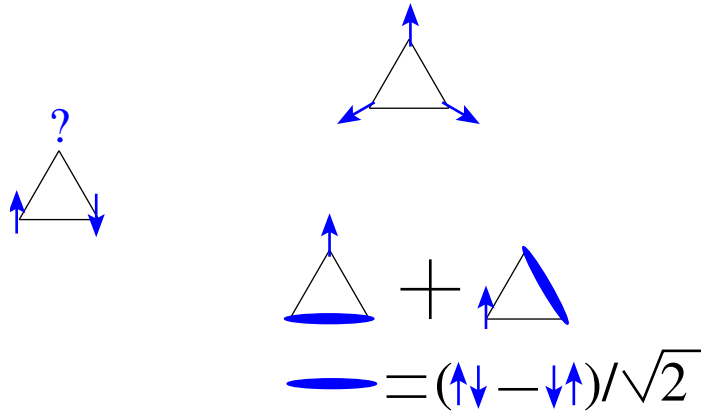


FIGURE 11 – Exemple de frustration géométrique. Gauche : quel état (\uparrow ou \downarrow) doit prendre le troisième spin ? Droite : les deux façons, classique et purement quantique, de remédier à ce dilemme.

senberg peut être vu comme un modèle effectif tiré du modèle de Hubbard, dans la limite $U/t \gg 1$. Dans le cas où le rapport U/t n'est pas trop important, la transformation canonique doit être poussée à plus hauts ordres et des termes supplémentaires apparaissent [14, 15] auxquels ces fluctuations quantiques peuvent être imputées.¹

Dans ce paragraphe, nous avons donc montré que la diffusion de neutrons permet en principe de détecter un ordre magnétique et les excitations qui en découlent. Nous allons voir dans les paragraphes suivants que la diffusion inélastique de lumière est un outil complémentaire qui permet, grâce au fait que les photons sont aisément polarisables, de réaliser des caractérisations similaires dans des cas où les neutrons sont inefficaces ou inadaptés, ce qui peut être le cas lorsque les échantillons sont trop petits et la section efficace des neutrons trop faible, ou bien, comme nous le verrons plus tard, lorsque l'observable $\langle S \rangle$ n'est pas pertinente.

8.2 SPECTROSCOPIE RAMAN SUR RÉSEAUX FRUSTRÉS

8.2.1 Frustration magnétique

Le terme de frustration magnétique a été introduit par Gérard Toulouse qui souhaitait faire une analogie avec la frustration en psychologie. Le principe de base est en effet similaire : il n'est pas toujours possible de satisfaire tous les éléments d'une assemblée, certains devant faire des concessions s'en trouvent frustrés. Ainsi, dans le domaine du magnétisme, certaines configurations géométriques peuvent conduire à ce type de situation. Prenons, l'exemple de trois spins situés aux sommets d'un triangle équilatéral (voir figure 11), chaque spin ayant une interaction antiferromagnétique avec ses deux voisins, s'il est possible de placer les deux premiers spins anti-parallèles, le troisième ne satisfera alors pas une des deux interactions avec ses voisins.

Il existe deux façons de contourner le problème : ne satisfaire totalement aucun des liens, cela donne lieu à une solution classique dans laquelle les spins s'orientent avec un

1. Des approches numériques systématiques (du type Continuous Unitary Transformation ou CUT) peuvent être employées pour la dérivation et l'étude de ces hamiltoniens effectifs [41].

angle de 120° les uns par rapport aux autres ; ou, une solution purement quantique, pour laquelle un lien est privilégié et sur lequel un singulet de spins est formé (lien de valence), le dernier spin étant indifféremment \uparrow ou \downarrow puisque la solution est dégénérée. De fait, pour être état propre du Hamiltonien de Heisenberg quantique, la seconde solution doit être, comme indiqué sur la figure 11, une superposition d'états où le lien de valence prend différentes positions.

Quelle que soit la solution choisie, nous voyons, à travers cet exemple simple, que la physique induite par la frustration va multiplier les effets collectifs et que des états plus complexes que le simple état de Néel à deux sous-réseaux vont pouvoir émerger. C'est ainsi que l'idée d'Anderson d'un état RVB, état propre du modèle de Heisenberg, sur le réseau triangulaire va naître [40]. Il s'agissait en fait à l'origine d'un hommage rendu à Linus Pauling pour sa description de la molécule de benzène où un type de résonance électronique a lieu pour former la liaison chimique [42] : d'où le nom de *liens de valence* pour les singulets de spins.

8.2.2 Le réseau triangulaire

L'hypothèse d'un état RVB émise par Anderson pour le modèle de Heisenberg de spins $S = 1/2$ sur réseau triangulaire, et dont Fazekas et Anderson ont étudié la stabilité au niveau champ moyen [43], a été depuis écartée. En effet, diverses études analytiques ou numériques, parmi lesquelles nous pouvons citer des ondes de spins [44] ou des diagonalisation exactes [45], ont montré que l'état fondamental est un état de type Néel à trois sous-réseaux proche du fondamental classique.

Cependant, alors que les ondes de spins linéaires décrivent bien le spectre d'excitations pour le modèle de Heisenberg sur réseau carré, ce n'est pas le cas, quantitativement parlant pour le réseau triangulaire : il faut aller au-delà de cette approche basique et prendre en compte des corrections d'ordres supérieurs. Ainsi, Zheng et collaborateurs [46] ont montré, par des développements en séries que le spectre de magnon peut sensiblement dévier de celui obtenu par ondes de spins linéaires créant des minima de type *roton* en bord de zone de Brillouin pouvant être interprétés comme des paires de spinons (voir figure 12). Des analyses en ondes de spins incluant les premières corrections en $1/S$ ont confirmé les observations de Zheng [47, 48], puis Chernyshev et Zhitomirsky ont montré en détails les différences marquantes que le modèle de Heisenberg sur réseau triangulaire peut avoir en comparaison du même modèle sur réseau carré, comme principalement la durée de vie finie des excitations à $T = 0$ K due aux interactions magnon-magnon [49].

Ayant en vue ces particularités du modèle de Heisenberg sur réseau triangulaire, nous pouvons nous demander quelle serait la signature de son comportement dans un spectre Raman : est-il possible, grâce à la diffusion inélastique de lumière, de détecter un amollissement dans le spectre de magnons ?

Pour répondre à cette question, il faut avant tout reprendre le calcul d'un opérateur de diffusion effectif à la Loudon-Fleury tel que nous avons pu le montrer dans le chapitre 7, en prenant en compte la géométrie du réseau triangulaire ainsi que les différentes polarisations entrantes et sortantes qui peuvent être choisies. Nous avons effectué ce travail [32] pour un réseau triangulaire anisotrope de façon à pouvoir, comme l'ont fait Zheng et collaborateurs, interpoler entre les réseaux carré et triangulaire. Dans le cas général, nous avons montré que l'opérateur effectif, reste bien entendu de la forme $\sum_i \alpha_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, avec un

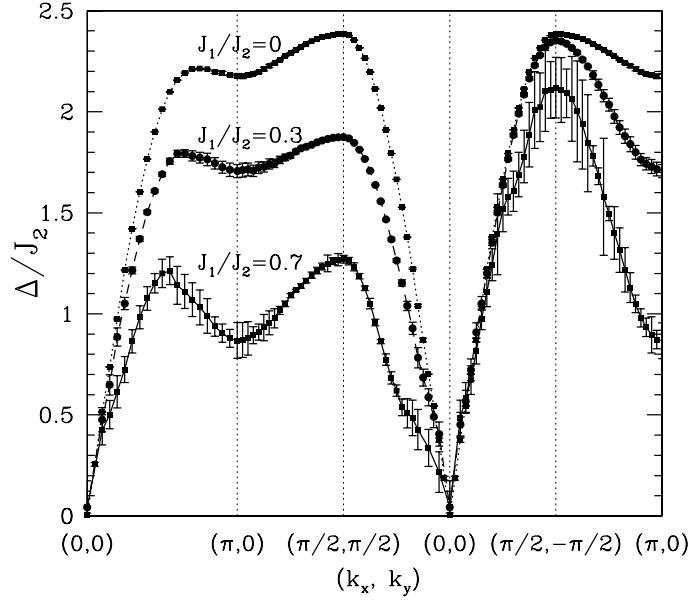


FIGURE 12 – Dispersion de magnons obtenue par développement en séries pour un modèle de Heisenberg sur réseau triangulaire anisotrope; $J_1/J_2 = 0$ correspond au réseau carré, alors que la limite $J_1/J_2 = 1$ est le réseau triangulaire. Tiré de Zheng *et al.* [46]. Le minimum de type roton est bien marqué en $(\pi, 0)$ à mesure que la frustration est augmentée.

préfacteur dépendant de la polarisation de la lumière, mais que les trois sites j (voisins de i) interviennent. Ceci est logique puisque le courant, qui est induit par les photons, va, pour une polarisation quelconque, connecter tous les sites proches voisins puisque les liens ne sont pas orthogonaux entre eux, contrairement au cas du réseau carré.

En dehors du cas général, certaines polarisations particulières nous offrent la possibilité de comparer directement avec le réseau carré comme nous le montrons en figure 13. Dans ce cas, nous avons les opérateurs de diffusion suivants

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_{\text{LF}}\left(\frac{5\pi}{6}, -\frac{\pi}{6}\right) &\propto \sum_i J_1 [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\mathbf{e}_1} + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\mathbf{e}_3}] \\ \mathcal{O}_{\text{LF}}\left(\frac{5\pi}{6}, \frac{\pi}{3}\right) &\propto \sum_i J_1 [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\mathbf{e}_1} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\mathbf{e}_3}] \end{aligned} \quad (33)$$

pour lesquels nous reconnaissons, dans le cas où $J_2 = 0$,² les opérateurs de Loudon-Fleury usuels sur réseau carré pour les polarisations respectives A_{1g} et B_{1g} .

Notons toutefois une différence majeure entre l'opérateur effectif de la première ligne de l'Eq. (33) et l'opérateur Loudon-Fleury usuel sur réseau carré pour la polarisation A_{1g} , dans le cas où $J_2 \neq 0$. Si leur forme est identique, il ne faut pas oublier que les hamiltoniens de Heisenberg effectifs auxquels l'un et l'autre sont rattachés sont différents : le couplage J_2 fait que, dans le cas triangulaire, le hamiltonien ne commute pas avec l'opérateur de diffusion et donne une réponse Raman non nulle.

Pour ce qui concerne l'opérateur de la seconde ligne (de type B_{1g}), pour $J_2 = 0$, la simulation numérique de la réponse Raman présentée en figure 13 donne le même spectre

2. Les opérateurs effectifs de l'Eq. (33) ne dépendent pas explicitement du couplage J_2 ; cependant, ce couplage est important car il caractérise le hamiltonien du système sous-jacent, et donc les états propres sur lesquels les opérateurs \mathcal{O}_{LF} agissent.

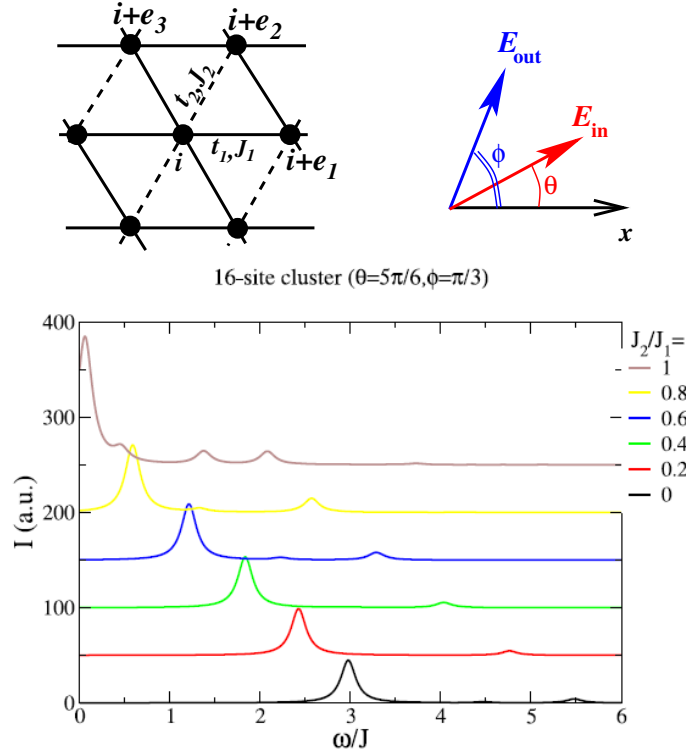


FIGURE 13 – Haut : définition de la géométrie du réseau et des polarisations entrantes et sortantes. Bas : intensité Raman obtenue par diagonalisation exacte sur un cluster de 16 sites.

que celui obtenu sur réseau carré par Sandvik et collaborateurs [50]. De plus, nous savons que la polarisation B_{1g} permet de se coupler aux excitations électroniques dans la direction $(\pi, 0)$, c'est précisément en ce point que le minimum de roton, dû aux interactions multi-magnon, est observé en figure 12. Nous voyons le même effet dans les spectres Raman de notre simulation de la figure 13 : à mesure que le rapport J_2/J_1 augmente, et donc que la frustration s'accroît, nous observons un amollissement du pic bi-magnon.

L'étude simple faite ici, avec des simulations numériques légères, n'avait pour but que de démontrer que la signature principale d'un spectre Raman sur réseau frustré réside essentiellement dans l'amollissement du poids spectral vers les basses énergies. Ceci est somme toute assez logique dans le sens où la frustration conduit généralement à peupler davantage le bas du spectre avec de nouveaux états.

Depuis, des études plus quantitatives, basées sur des théories d'onde de spin, ont été réalisées par Perkins et collaborateurs [51, 52], et ont, entre autres, confirmé l'effet de l'amollissement lié au minimum de la dispersion de magnon en $(\pi, 0)$. D'autre part, une étude expérimentale récente sur le composé $\alpha - \text{SrCr}_2\text{O}_4$ pour lequel des spins $S = 3/2$ se trouvent sur réseau triangulaire semble mesurer cet effet [53].

8.2.3 Quelques mots sur le cas du réseau kagomé

Nous avons vu que, le modèle d'Heisenberg sur réseau triangulaire, bien que frustré et ayant de ce fait un spectre d'excitations plus complexe que le même modèle sur réseau carré, conserve un état fondamental quasi-classique du type Néel à 3 sous-réseaux.

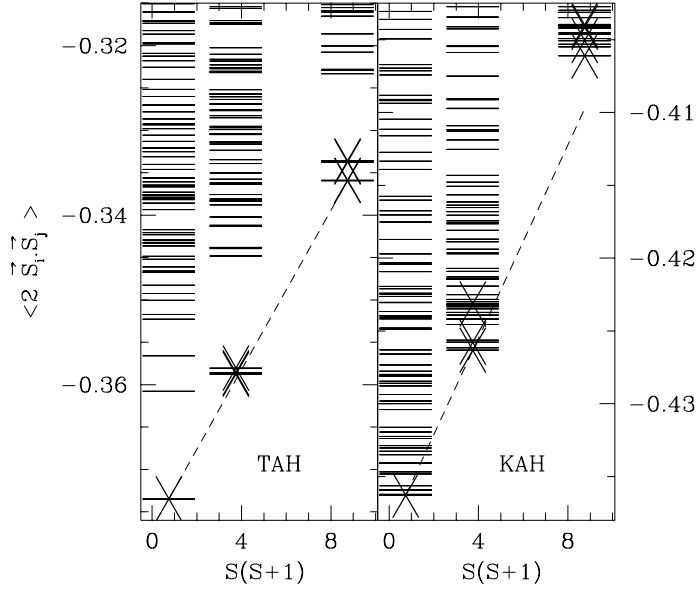


FIGURE 14 – Tours d'états d'Anderson pour le modèle de Heisenberg sur réseaux triangulaire (gauche) et kagomé (droite). Calcul effectué pour des clusters de 27 sites . Tiré de Lecheminant et collaborateurs [54].

Il semble donc qu'il faille frustrer davantage le réseau pour espérer trouver un état fondamental plus exotique du type RVB.

Le réseau kagomé, réseau triangulaire de triangles, est davantage frustré que le réseau triangulaire en ce sens qu'il est possible de définir une dégénérescence macroscopique de l'état fondamental classique. De plus, une étude par diagonalisations exactes faite par Lecheminant et collaborateurs a montré que la nature de l'état fondamental et ses excitations est différente de ce que nous avons sur réseau triangulaire [54]. En effet, contrairement au modèle de Heisenberg sur réseau triangulaire où la symétrie $SU(2)$ est brisée, ce n'est pas le cas pour le réseau kagomé. Lecheminant *et al.* ont montré ce point en calculant les tours d'états d'Anderson pour chacun des modèles. Dans le cas où un état de type Néel, brisant la symétrie $SU(2)$, est le fondamental, alors, il est possible de calculer l'énergie du fondamental $E_0(S)$ dans chaque secteur S . Par exemple, pour un état à deux sous-réseaux, nous avons

$$E_0(S) = -\frac{J}{2}(N+4) + \frac{4J}{N}S(S+1). \quad (34)$$

Pour notre discussion, il faut retenir de cette dernière expression que si nous avons un état quasi-classique, alors $E_0(S) \propto S(S+1)$. Lecheminant *et al.* ont donc calculé les énergies propres par secteur S pour le modèle de Heisenberg sur réseaux triangulaire et kagomé. Leur résultat est donné en figure 14. Nous voyons que, pour le cas triangulaire, nous avons effectivement un comportement similaire à celui donné par l'Eq. (34) avec des états d'excitations bien séparés, qui est la signature d'un état de Néel. Par contre, ce n'est pas le cas pour le réseau kagomé où les états candidats à la formation de la tour d'états d'Anderson se mélangent avec les autres états du continuum d'excitation. Il semble dans ce cas que la symétrie $SU(2)$ ne soit pas brisée et que nous ayons affaire à un fondamental purement quantique.

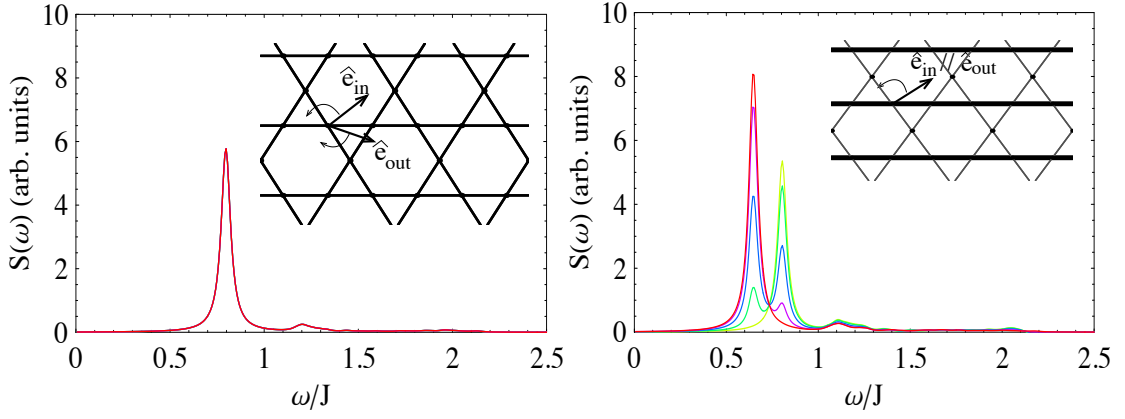


FIGURE 15 – Gauche : spectre Raman calculé en supposant un état fondamental liquide de spins. Droite : spectre Raman calculé en prenant pour état fondamental un état de type VBS. Tiré de Cepas et collaborateurs [57].

En réalité, l'état fondamental du modèle de Heisenberg $S = 1/2$ sur réseau kagomé est toujours sujet à controverses : deux hypothèses se font face. La première est celle d'un liquide de spins sans brisure de symétrie comme le propose par exemple Ran *et al.* [55], alors que la seconde, dont les tenants sont Singh et Huse, suggère un état du type Valence Bond Solid (VBS) pour lequel la symétrie $SU(2)$ est conservée mais la symétrie de translation est brisée [56].

Cepas, Haerter et Lhuillier ont montré que le cas pouvait être tranché par diffusion Raman [57]. En effet, dans le cas d'un liquide de spins, le spectre Raman doit être indépendant de la polarisation puisqu'aucune symétrie de translation ou rotation n'est brisée. Par contre, un état VBS tel que celui suggéré par Singh et Huse dont le fondamental et les états excités brisent la symétrie de translation doit avoir un spectre Raman dépendant de la polarisation. Partant de cette considération, Cepas *et al.* ont calculé les spectres Raman correspondant aux deux hypothèses en faisant tourner la polarisation (voir figure 15) et ont effectivement observé le comportement prévu. Notons que les mesures expérimentales, effectuées sur des composés kagomé $S = 1/2$, ne sont pour l'instant pas concluantes [58].

8.3 SYSTÈMES DE SPINS $S = 1$ ET SPECTROSCOPIE RAMAN

Motivation physique

La spectroscopie Raman peut s'avérer très utile dans le cas de composés de spins $S = 1$ décrits par des modèles contenant non seulement le terme d'échange d'Heisenberg, mais également un échange biquadratique en $(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$.

D'un point de vue fondamental, l'échange biquadratique revêt son propre intérêt dans le fait qu'il peut servir à projeter une solution exacte, comme nous le montrons dans l'Appendice B. Mais, au-delà de cette approche purement formelle, il existe des origines microscopiques aux termes du type $(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$ dans les hamiltoniens effectifs qui sont des descendants de modèles de type Hubbard. A l'origine les termes biquadratiques ont été introduits pour prendre en compte le phénomène de magnétostriction [59, 60]. Il a aussi

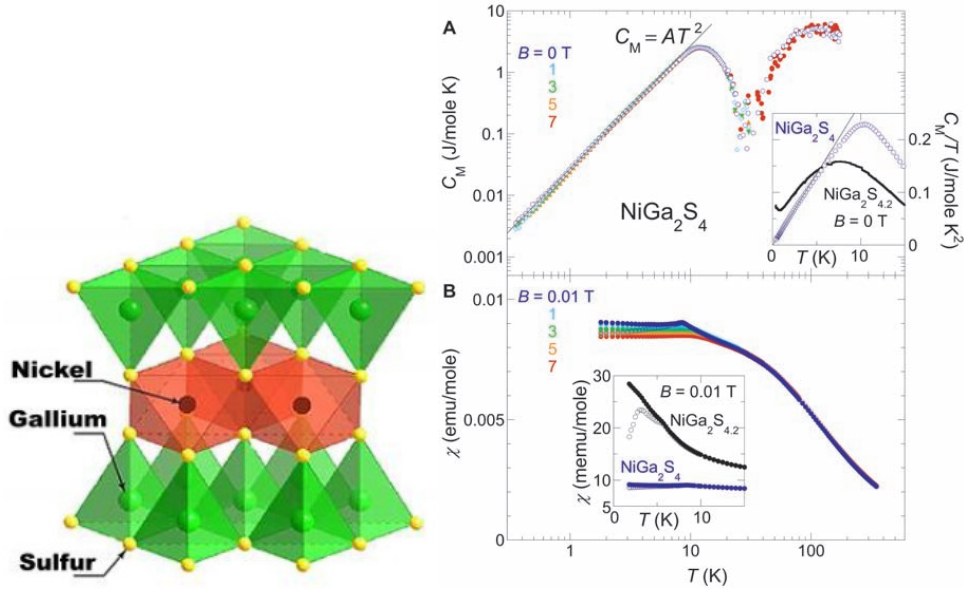


FIGURE 16 – Gauche : structure du composé NiGa_2S_4 . Droite : (A) mesure de chaleur spécifique pour différents champs, en insert C_M/T en fonction de T . (B) Mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température sous différents champs, en insert partie basse température field-cooled (cercles pleins) et zero-field-cooled (cercles vides). Tiré de Nakatsuji et collaborateurs [63].

été montré, dans le cadre de composés vanadates, où des modèles de Hubbard généralisés impliquent des orbitales quasi-dégénérées, qu'un modèle effectif au quatrième ordre en t/U fait apparaître un couplage biquadratique [61]. Pour autant, bien que le terme $(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$ soit au quatrième ordre en perturbation, il n'est pas nécessairement négligeable comme cela a été mentionné dans une étude *ab initio* concernant les nickelates [62].

De fait, le comportement magnétique d'un composé au nickel semble particulièrement étrange et pourrait être lié à la présence de termes bilinéaires dans le hamiltonien décrivant sa physique ; il s'agit de NiGa_2S_4 , un composé lamellaire, dans lequel les ions Ni^{2+} forment un réseau triangulaire (voir figure 16). L'étude menée par Nakatsuji et collaborateurs [63], et en particulier les mesures de chaleur spécifique C_M et de susceptibilité magnétique χ suggère un comportement exotique : aucune singularité n'a été détectée dans la mesure de C_M jusqu'à une température $T \sim 0.3$ K et le comportement $C_M \propto T^2$ indique un spectre non-gappé, ce qui est cohérent avec le plateau observé pour la susceptibilité à basses températures. De plus, les mesures de neutrons n'ont pas fait apparaître de pic de Bragg associé à un ordre magnétique. La conclusion de cette étude expérimentale est que nous pouvons établir l'absence d'ordre magnétique à longue distance. Pour interpréter ces résultats, Tsunetsugu et Arikawa ont fait l'hypothèse que le composé NiGa_2S_4 faisait l'objet d'un ordre nématique [64]. Dans ce cas, les composantes liées à l'opérateur de spin ne sont pas les observables pertinentes puisque nous aurions : $\langle S^\alpha \rangle = 0$ mais $\langle (S^\alpha)^2 \rangle \neq 0$ (avec $\alpha = x, y, z$). Nous comprenons dès lors pourquoi il n'est pas possible d'avoir de pic de Bragg magnétique associé à cette mise en ordre. L'observable pertinente n'est effectivement pas le spin ou ses composantes mais un tenseur de rang 2 faisant in-

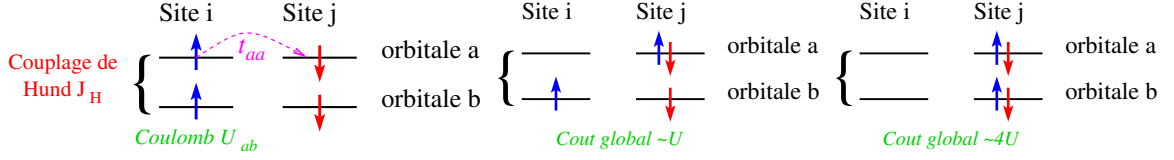


FIGURE 17 – Représentation graphique du hamiltonien de l'Eq. (36) et de deux de ses états excités.

tervenir les composantes S^α à un ordre plus élevé; il s'agit de l'opérateur quadrupolaire \mathbf{Q} :³

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} (S^x)^2 - (S^y)^2 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} [2(S^z)^2 - (S^x)^2 - (S^y)^2] \\ S^x S^y + S^y S^x \\ S^y S^z + S^z S^y \\ S^z S^x + S^x S^z \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Nous nous retrouvons donc face à un problème : comme les observables liées directement aux spins $\langle S^\alpha \rangle$ sont nulles, la technique la plus conventionnelle de diffusion de neutrons décrite au paragraphe 8.1 s'avère inutile puisque les neutrons se couplent directement au spin. Il nous faut donc trouver une technique capable de se coupler à l'opérateur \mathbf{Q} . Comme nous l'avons vu, le couplage des photons au spin se fait indirectement *via* la charge, nous allons ici montrer qu'une dérivation similaire à celle de Shastry et Shraiman pour les spins $S = 1/2$ va conduire, pour un système de spins $S = 1$, à l'expression d'un opérateur de diffusion effectif faisant intervenir l'observable pertinente.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Frédéric Mila, dans le cadre de la thèse de doctorat de Frédéric Michaud [66].

Modèle effectif – Opérateur effectif $S = 1$

Pour simplifier et montrer la faisabilité de notre démarche nous nous plaçons sur un réseau carré d'ions Ni^{2+} ($3d^8$) placés dans des environnements octaédriques de façon à avoir la levée partielle de dégénérescence pour les orbitales $3d$ en $t_{2g}^6 e_g^2$. Les orbitales e_g , habituellement appelées $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$ sont notées pour simplifier orbitales a et b . Le couplage de Hund sur ces deux orbitales assure que nous avons un spin $S = 1$ sur site.

Nous avons finalement un modèle de Hubbard généralisé

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{Hb} = & \sum t_{m,m'}^{ij} c_{im\sigma}^\dagger c_{jm'\sigma} + \frac{1}{2} \sum U_{mm'} n_{im\sigma} n_{im'\sigma'} \\ & + \frac{1}{2} \sum J_H (n_{im\sigma} n_{im'\sigma'} + c_{im\sigma}^\dagger c_{im\sigma'} c_{im'\sigma'}^\dagger c_{im'\sigma}) \\ & + \frac{1}{4} \sum J_H c_{im'\sigma'}^\dagger c_{im'\sigma}^\dagger c_{im\sigma'} c_{im\sigma} \end{aligned} \quad (36)$$

où les indices m et m' font référence aux orbitales, σ et σ' au spin et i et j aux sites. Cet hamiltonien peut être représenté graphiquement sur deux sites dans son état fondamental et pour ses états excités comme indiqué en figure 17.

3. Une introduction très pédagogique aux opérateurs quadrupolaires et aux ordres quadrupolaires est donnée dans la thèse de Toth [65].

En se limitant à la symétrie cubique avec le jeu de paramètres suivants : $U_{aa} = U_{bb}$ et $U = U_{aa} - 2J_H$, nous obtenons, après une transformation canonique similaire à celle décrite au paragraphe 5.2, le modèle effectif suivant

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{eff} = & \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J_1^{(2+4)} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + J_{Biq}^{(4)} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \right] \\ & + \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} J_{nn}^{(4)} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \sum_{\langle i,j,k \rangle} J_3^{(4)} [(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k) + h.c.] \end{aligned} \quad (37)$$

pour lequel les spins sont des spins $S = 1$, et où les couplages $J_\lambda^{(i)}$ s'expriment en fonction des paramètres microscopiques du modèle de Hubbard de l'Eq. (36).⁴ Avant de développer la partie concernant la dérivation d'un opérateur de diffusion de photons, deux remarques doivent être faites sur le hamiltonien donné par l'Eq. (37) :

- La première ligne, correspondant à un couplage aux proches voisins, fait clairement apparaître les termes bilinéaires-biquadratiques susceptibles de donner lieu à un ordre nématique, autrement dit, quadrupolaire.
- Le second terme de la deuxième ligne correspond à un couplage à trois corps, dont l'amplitude est similaire (ordre 4) à celle des couplages biquadratiques et seconds voisins. Ce type de couplage à trois corps a également été détecté grâce à des calculs *ab initio* [62].
- D'autre part, pour le choix de paramètres particuliers $J_{Biq} = J_{nn} = 0$ et $\frac{J_3}{J_1} = \frac{1}{4S(S+1)-2}$, en dimension 1, il est tout à fait exceptionnel de remarquer que le hamiltonien comporte une solution exacte et est une généralisation du point de Majumdar-Ghosh avec un fondamental dimérisé. Cet aspect a été détaillé dans la publication de Michaud et collaborateurs [67] mais ne sera pas abordée dans le cadre de ce rapport.

Comme nous sommes intéressés essentiellement par la signature d'un ordre quadrupolaire dans un spectre Raman, nous allons limiter le hamiltonien de l'Eq. (37) à une région de l'espace des paramètres susceptibles de fournir soit un état fondamental quadrupolaire, soit un état fondamental magnétique conventionnel. Ainsi, nous nous limitons au hamiltonien effectif suivant

$$\mathcal{H}(\theta) = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\cos \theta (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \sin \theta (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \right], \quad (38)$$

dont nous donnons le diagramme de phases sur réseau carré en figure 18, obtenu par Oitmaa et Hamer par développement en séries [68].

Le modèle effectif étant maintenant posé, nous pouvons nous intéresser à la dérivation d'un opérateur de diffusion effectif. Pour ce faire, nous procédons exactement comme dans le cas du modèle de Hubbard à une bande et nous effectuons le couplage des fermions aux photons grâce à la substitution de Peierls décrite au chapitre 6. Pour obtenir les opérateurs de diffusions effectifs, il nous faut alors lister les états excités possibles pour trouver les résonances, contrairement au cas du modèle de Hubbard à une bande, il existe ici différents états excités, dont les deux représentés en figure 17. Ces deux états excités seront accessibles pour des photons incidents d'énergies différentes $\hbar\omega_{in} \sim U$ et $\hbar\omega_{in} \sim 4U$, donnant lieu à des résonances différentes et donc à des opérateurs effectifs

4. Pour alléger la discussion les formes explicites des couplages ne sont pas données ici, mais le lecteur pourra les consulter dans l'article de Michaud, Vernay et Mila [33].

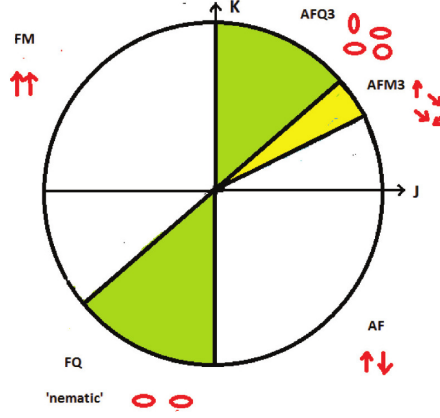


FIGURE 18 – Diagramme de phases du modèle bilinéaire-biquadratique sur réseau carré tiré de Oitmaa et Hamer [68]. $J = \cos \theta$ et $K = \sin \theta$, les ordres antiferro-quadrupolaire (AFQ) ou ferro-quadrupolaire (FQ) sont en vert ; les ordres magnétiques conventionnels sont : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique de type Néel à deux sous-réseaux (AFM) ou à trois sous-réseaux (AFM₃).

différents. Dans le cas où la résonance a lieu au voisinage de $\hbar\omega_{in} \sim U$, nous retrouvons, pour les termes dominants du développement, les opérateurs de Fleury-Loudon usuels

$$\begin{cases} \mathcal{O}_{A_{1g}}^{FL} \propto \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+x} + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y}) \\ \mathcal{O}_{B_{1g}}^{FL} \propto \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+x} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y}) \end{cases} \quad (39)$$

Par contre, pour des photons d'énergie, $\hbar\omega_{in} \sim 4U$, nous avons une partie résonante dominante qui est composée de termes biquadratiques

$$\begin{cases} \mathcal{O}_{A_{1g}}^{Biq} \propto \sum_i [(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+x})^2 + (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y})^2] \\ \mathcal{O}_{B_{1g}}^{Biq} \propto \sum_i [(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+x})^2 - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y})^2] \end{cases} \quad (40)$$

Résultats principaux

A partir des opérateurs donnés dans les Eqs. (39) et (40), nous constatons qu'il nous est possible, en changeant l'énergie du photon incident de sonder : soit un ordre magnétique conventionnel avec les opérateurs à la Fleury-Loudon, soit un ordre du type quadrupolaire avec les opérateurs \mathcal{O}^{Biq} . Nous voyons, en effet, qu'il est possible de réexprimer $(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$ en fonction d'opérateurs quadrupolaires du type \mathbf{Q} de l'Eq. (35) et d'opérateurs \mathbf{S} :

$$2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 = \mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{Q}_j - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + C^{te}. \quad (41)$$

Il nous faut donc évaluer le signal Raman pour différents cas :

$$I \propto \sum_f |\langle \Psi_f(\theta) | \mathcal{O}_{eff.} | \Psi_0(\theta) \rangle|^2 \delta(E_0 - E_f + \hbar\Omega),$$

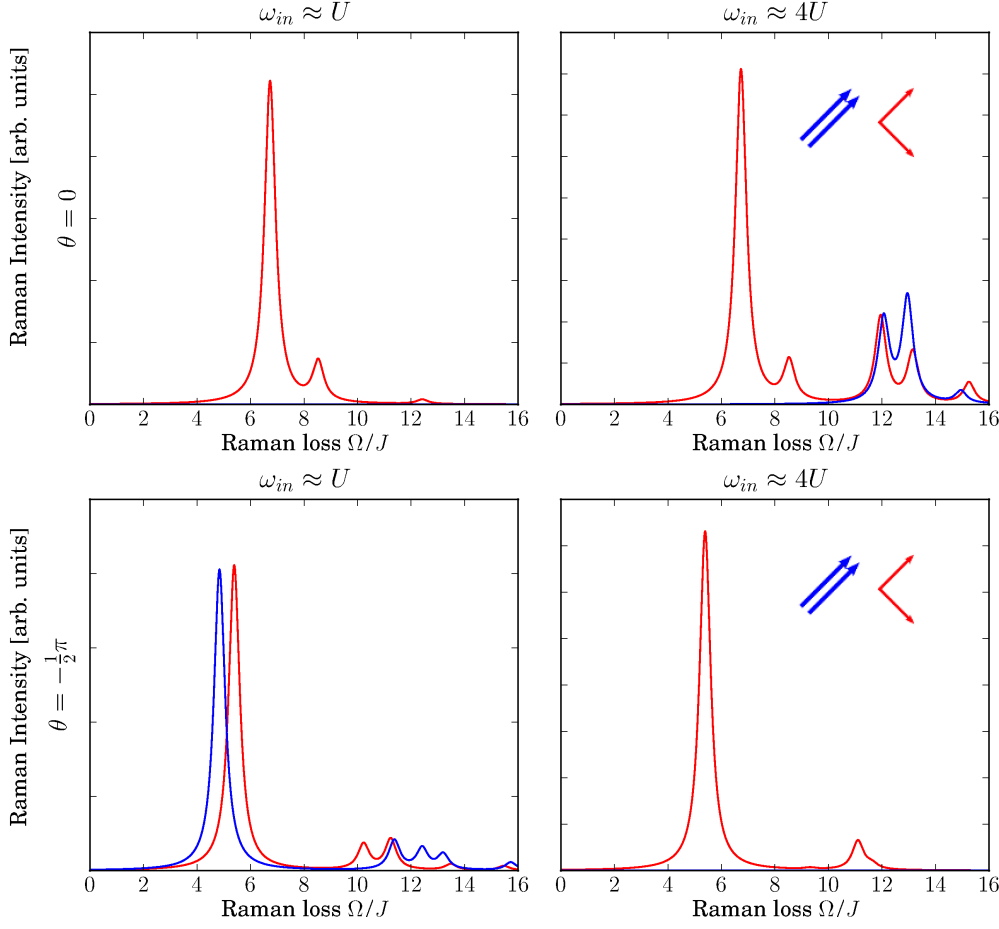


FIGURE 19 – Simulations de spectres Raman pour une phase magnétique (spectres du haut) et une phase nématique, ou ferro-quadrupolaire, (spectres du bas). Les figures de la colonne de gauche sont calculées à partir d’opérateurs Fleury-Loudon \mathcal{O}^{FL} , celles de la colonne de droite pour une autre résonance, avec les opérateurs \mathcal{O}^{Biq} . Les courbes bleues correspondent à une polarisation A_{1g} , les rouges à B_{1g} .

où les états propres $|\Psi_{0,f}(\theta)\rangle$ dépendent de la phase dans laquelle nous nous plaçons pour le hamiltonien de l’Eq. (38), et où l’opérateur effectif \mathcal{O}_{eff} peut prendre l’une des formes données dans les Eqs. (39) et (40).

En prenant le hamiltonien $\mathcal{H}(\theta)$ de l’Eq. (38) avec $\theta = 0$, nous avons le modèle de Heisenberg sur réseau carré, et sommes dans une phase de type Néel à deux sous-réseaux. Les opérateurs $\mathcal{O}_{A_{1g}}^{FL}$ et $\mathcal{O}_{B_{1g}}^{FL}$, vont donc donner respectivement un signal nul (car $[\mathcal{O}_{A_{1g}}^{FL}, \mathcal{H}(0)] = 0$), et un pic bi-magnon aux alentours de $\sim 7JS$ comme prédit par les ondes de spins. C’est ce qui est observé dans le panneau en haut à gauche de la figure 19, où nous avons représenté des simulations de spectres Raman obtenues par diagonalisations exactes pour des clusters de 16 sites.

Dans cette même phase antiferromagnétique, les spectres obtenues pour les opérateurs \mathcal{O}^{Biq} donnent tous deux une réponse finie, et nous retrouvons, dans le cas d’une polarisation B_{1g} , le pic bi-magnon provenant de la partie $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ dans la décomposition de l’Eq. (41).

Il est plus intéressant de nous tourner vers une phase où l'un des états fondamentaux est nématique, dit également ferro-quadrupolaire, ce qui correspond par exemple à $\mathcal{H}(\theta = -\pi/2)$. Quelle que soit l'énergie du photon incident, nous observons dans ce cas un pic bien marqué à plus basse énergie $\sim 5J$ pour la polarisation B_{1g} . Par contre, ce pic disparaît en polarisation A_{1g} si $\hbar\omega_{in} \approx 4U$ puisque, dans ce cas, nous avons $[\mathcal{O}_{A_{1g}}^{Biq}, \mathcal{H}(-\pi/2)] = 0$.

Ce pic à $\sim 5J$, plus mou qu'un pic bi-magnon est la signature d'un ordre nématique. Il peut être compris par une approche du type *flavour-wave* développée par Papanicolaou [69], il s'agit en fait d'une généralisation des ondes de spins aux quadrupôles décrivant des excitations quadrupolaires autour d'un minimum.

8.4 CONCLUSION DU CHAPITRE

Ce chapitre a été l'occasion de montrer que la diffusion inélastique de lumière permet, grâce à la polarisation des photons ou le contrôle de l'énergie des photons incidents, de caractériser des phases magnétiques (au sens large) exotiques. En effet, dans le cadre du magnétisme frustré, nous avons vu, que le spectre d'excitations subtil du modèle de Heisenberg sur réseau triangulaire peut être, en partie analysé à l'aide de spectroscopie Raman. De même, nous avons rappelé que le débat quant à la nature de l'état fondamental du modèle de Heisenberg sur réseau kagomé, peut être tranché grâce au Raman.

Enfin, dans le cas d'un système de spins 1, susceptible de réaliser un ordre nématique non-magnétique, que les neutrons ne peuvent que difficilement caractériser, nous avons vu que la diffusion inélastique de lumière donne un spectre caractéristique avec des pics à basse énergie.

DU RAMAN AVEC DES RAYONS X : ÉTUDE DES EXCITATIONS À TRAVERS LA ZONE DE BRILLOUIN

9.1 OBJECTIF

Les chapitres précédents ont été l'occasion de discuter de la diffusion inélastique de lumière visible pour caractériser des excitations magnétiques. L'utilisation de lumière visible pour la diffusion Raman implique, pour la plupart des solides cristallins, que la sonde ne peut étudier que le centre de la zone de Brillouin. Bien sûr, comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe concernant le spectre bi-magnon du modèle de Heisenberg sur réseau triangulaire, la polarisation joue un rôle primordial, et permet de se coupler aux excitations électroniques dans des directions spécifiques. Cependant, pour ce qui concerne le spectre bi-magnon lui-même, nous n'avons d'informations que pour le point $\Gamma = (0,0)$.

Or, il s'avère qu'il est parfois nécessaire d'avoir toute la dispersion à travers la zone de Brillouin pour bien appréhender un phénomène physique. Prenons l'exemple du pic bi-magnon dans les cuprates isolants : grâce à l'approche microscopique de Shastry et Shraiman [25], et aux calculs d'ondes de spins [35, 36], la physique sous-jacente est bien comprise. Par contre, si nous essayons de suivre l'évolution de ce pic en fonction du dopage, comme cela a été fait par Sugai et collaborateurs [70], nous observons systématiquement (voir figure 20) un amollissement. Comme nous mesurons *a priori* des excitations magnétiques locales, il demeure dans ce cas difficile d'avoir une interprétation si nous ne bénéficions pas d'autres informations expérimentales.

Il serait donc utile de pouvoir imaginer une expérience similaire permettant l'investigation de la zone de Brillouin en entier.

9.2 PRÉSENTATION

Comme noté plus haut, la spectroscopie Raman est réalisée expérimentalement avec de la lumière visible ; ainsi, durant la procédure de dérivation de l'opérateur de diffusion effectif de Loudon-Fleury, nous avons pris ce fait expérimental en compte en faisant $\exp[i(\mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}) \cdot \mathbf{r}] \simeq 1$, puisque le module du vecteur d'onde associé à la lumière visible est faible devant la taille typique de la zone de Brillouin.

Alors que les lignes de lumière dans les synchrotrons gagnent en précision, nous pouvons nous demander ce qu'il advient de la dérivation de l'opérateur effectif faite plus haut lorsque ce sont des rayons X qui sont diffusés sur l'échantillon. Nous ne pouvons dans ce cas plus négliger la dépendance en $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$: les photons cèdent une impulsion $\hbar\mathbf{q}$ au système électronique et il devient alors possible d'étudier le spectre d'excitation bi-magnons à travers la zone de Brillouin.

Pour préciser notre idée, reprenons d'une part l'exemple de l'oxyde de cuivre La_2CuO_4 , dont le paramètre de maille est $a \simeq 5.4\text{\AA}$, soit une taille typique pour la zone de Brillouin de $k \simeq 1.1\text{\AA}^{-1}$. D'autre part, évaluons la norme du vecteur d'onde associé à un photon

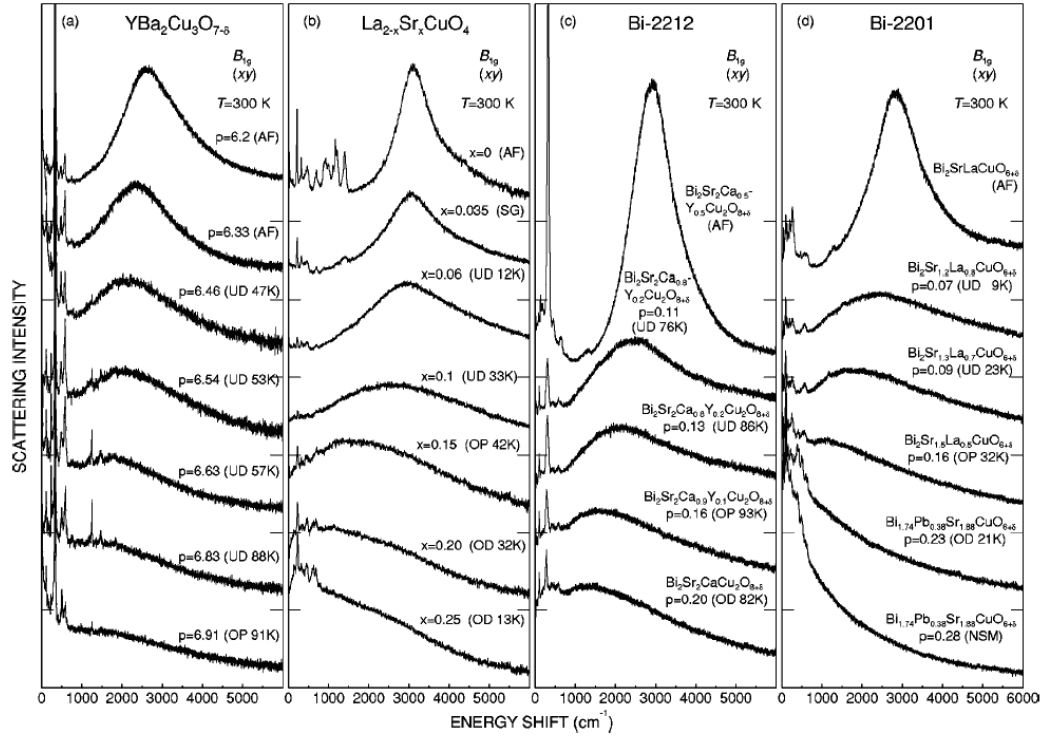


FIGURE 20 – Pic bi-magnon mesuré pour différents cuprates. Pour chaque composé, l'évolution du pic bi-magnon est suivie en fonction du dopage : de la phase isolante de Mott en haut, à la phase supraconductrice. Tiré de Sugai *et al.* [70]

situé dans le domaine des rayons X mous, comme par exemple ceux du seuil d'absorption L_3 du cuivre $E_{L_3-Cu} \simeq 930\text{eV}$, nous avons $q_L \simeq 0.47\text{\AA}^{-1}$; nous pouvons faire de même avec un photon visible, de longueur d'onde (rouge) $\lambda_{\text{rouge}} = 632\text{nm}$ (soit une énergie de 1.96eV), et nous obtenons $q_{\text{rouge}} \simeq 10^{-3}\text{\AA}^{-1}$. Il est clair, au vu de cet exemple, qu'il existe une différence majeure entre le visible et les rayons X : le vecteur d'onde associé est dans un cas limité au centre de la zone de Brillouin, alors que dans l'autre cas, sa projection est comparable à la taille de la zone de Brillouin.

La prise en compte de cet effet, lié à la longueur d'onde des photons incidents, amène naturellement à une dérivation microscopique d'un opérateur de diffusion effectif à la façon de Shastry et Shraiman pour le Raman usuel. Comme nous l'avons montré [71], il découle de cette dérivation, un opérateur effectif qui reste de la forme $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, mais dont le préfacteur dépend non seulement de la polarisation, mais également de la projection du vecteur \mathbf{q} sur le lien $i - j$. Le calcul du spectre résultant peut alors se faire soit numériquement (par diagonalisations exactes par exemple), soit analytiquement par ondes de spins.

Des travaux théoriques similaires et indépendants menés par Donkov et Chubukov [72], ainsi que par Ament et van den Brink [73, 74], ont montré un accord global entre les différents résultats pour ce qui concerne la dispersion de l'excitation bi-magnons à travers la zone de Brillouin. Notons toutefois que l'approche prise par van den Brink est sensiblement différente de celle que nous (ou Donkov et Chubukov) avons adoptée : alors que l'opérateur effectif que nous analysons peut être compris comme une simple géné-

ralisation de l'opérateur Loudon-Fleury, van den Brink considère que le photon incident est proche d'un seuil d'absorption pour le matériau sondé et regarde donc l'effet de la création d'un trou de cœur sur les bandes $3d$. En ce sens, l'approche de van den Brink se place plutôt dans le cadre d'une diffusion inélastique de rayons X résonants [75] que nous discuterons plus avant dans la partie suivante.

9.3 RÉSULTATS PRINCIPAUX ET COMPARAISON AVEC L'EXPÉRIENCE

Nous nous replaçons dans le contexte des cuprates décrits par un modèle de Hubbard à une bande sur réseau carré, comme celui de l'Eq. (26), et nous calculons un opérateur de diffusion effectif pour la phase isolante, dans le cas où les photons incidents sont des rayons X. La redérivation de cet opérateur effectif de diffusion, en prenant cette fois-ci en compte le transfert de vecteur d'onde \mathbf{q} entre les photons et les électrons, donne un opérateur très proche de celui de Loudon-Fleury, mais avec un préfacteur dépendant de \mathbf{q} . Nous obtenons

$$\mathcal{O}_{A_{1g}, B_{1g}}(\mathbf{q}) = -8t^2 \left(\frac{1}{U + \hbar\omega_{out}} + \frac{1}{U - \hbar\omega_{in}} \right) \sum_{i, \delta} \mathcal{P}_{A_{1g}, B_{1g}}(\delta) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\delta} \cos \left(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i + \mathbf{q} \cdot \frac{\delta}{2} \right),$$

où $\mathcal{P}_{A_{1g}, B_{1g}}(\delta) = 1$ si $\delta = a\mathbf{e}_x$ et 1 , ou -1 si $\delta = a\mathbf{e}_y$ pour, respectivement les polarisations A_{1g} ou B_{1g} .

A partir de cet opérateur, il est possible de calculer le spectre bi-magnon à travers la zone de Brillouin. Ceci a été fait par deux méthodes différentes : ondes de spins, avec un traitement RPA pour prendre en compte la renormalisation due aux interactions magnon-magnon. La dispersion obtenue par ce calcul est représentée dans la partie gauche de la figure 21, alors que la partie droite indique le résultat expérimental d'une expérience de diffusion de rayons X effectuée par Ellis et collaborateurs sur La_2CuO_4 . Le résultat de notre calcul RPA, et notamment la tendance observée pour la dispersion a été contrôlée sur la base d'expériences de diagonalisations exactes sur des clusters de tailles finies.

Pour ce qui concerne nos résultats, nous retrouvons un pic bi-magnon bien marqué à $\sim 3J$ pour le centre de la zone de Brillouin qui correspond au pic vu en Raman. La comparaison avec les mesures expérimentales est globalement satisfaisante, d'autant plus qu'il faut remarquer deux points :

- L'absence de réponse en coin de zone (π, π) est une conséquence directe de notre modèle effectif de Heisenberg avec échange uniquement aux premiers voisins. L'inclusion d'autres termes dans notre modèle donnerait une réponse non-nulle pour ce point.
- Expérimentalement, la polarisation de la lumière entrante est assurée en sortie de la ligne de lumière du synchrotron. En revanche, la lumière sortante une fois diffusée sur l'échantillon n'est pas polarisée. Strictement parlant, nous ne sommes donc pas en présence d'une polarisation B_{1g} pour laquelle le calcul a été réalisé.

9.4 CONCLUSION DU CHAPITRE

En utilisant le formalisme de Shastri et Shraiman pour des rayons X, nous avons montré qu'il est possible de traquer une excitation électronique au travers de la zone de Brillouin par diffusion inélastique de lumière. Cependant, cette approche simple ne prend pas en

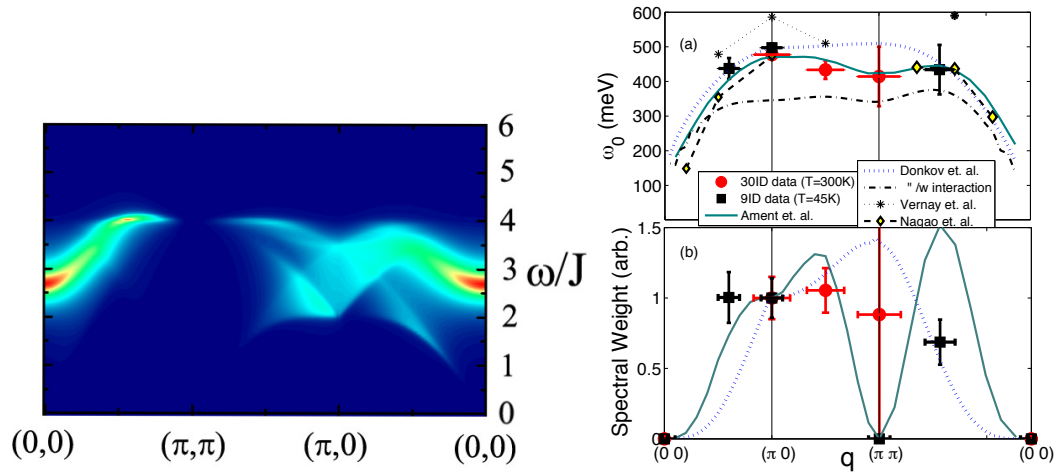


FIGURE 21 – Gauche : calcul par onde de spins de la dispersion du pic bi-magnon dans la zone de Brillouin avec la polarisation B_{1g} . Tiré de Vernay *et al.* [71]. Droite : dispersion du pic bi-magnon mesurée par diffusion inélastique de rayons X pour La_2CuO_4 et comparaison avec les différents calculs (les points indiqués Vernay *et al.* correspondent à un calcul de diagonalisation exacte). Tiré de Ellis *et al.* [76]

compte l'un des aspects essentiels liés aux rayons X. En effet, si l'énergie du photon incident est suffisante, les électrons de cœur vont se coupler aux photons et effectuer des transitions électroniques intra-site. Nous aurons alors affaire à une absorption de rayons X (**XAS**), qui après relaxation peut être suivie d'une émission (**XES**). Ce processus, qui tout comme le Raman est un processus à deux photons, mais pour lequel nous faisons intervenir la résonance d'une espèce atomique donnée, est la diffusion inélastique de rayons X résonants (**RIXS**). Nous allons présenter, dans la partie suivante, une partie de la théorie associée à cette technique pour les systèmes de fermions corrélés.

Troisième partie

DIFFUSION INÉLASTIQUE DES RAYONS X RÉSONANTS
(RIXS)

INTRODUCTION AUX MÉCANISMES XAS, XES ET RIXS

10.1 INTÉRÊT DES RAYONS X

La partie précédente, concernant principalement la diffusion de lumière visible, s'ouvrait sur un chapitre montrant la complémentarité que peut apporter les rayons X, notamment grâce à une longueur d'onde plus importante, pour suivre une excitation dans toute la zone de Brillouin. Ce n'est pas l'unique intérêt lié à ces photons de haute énergie. En effet, pour les métaux de transition, les seuils d'absorption K ($1s \rightarrow np$) ou L ($2p \rightarrow nd$) de la lumière consistant à promouvoir un électron de cœur vers un niveau électronique inoccupé nécessitent tous des photons d'énergies compatibles avec les rayons X. Ceci implique qu'en se plaçant à une énergie de photon X bien définie, proche d'un seuil d'absorption pour un élément donné, il est possible de sonder spécifiquement cet élément et la physique l'impliquant. Par anglicisme, les sondes utilisant les rayons X sont donc dites *element specific*.

Nous voyons ainsi, qu'une part importante de la physique liée à la diffusion de rayons X fait appel à la physique à l'échelle atomique bien connue [77] avant de déboucher sur l'étude des excitations collectives. Il est de fait important de comprendre, en premier lieu, quelles sont les transitions électroniques autorisées et donc les mécanismes d'absorption et d'émission donnant lieu à des excitations locales avant de nous tourner vers une physique plus complexe. Dans la suite de ce chapitre, nous rappelons donc dans un premier paragraphe l'origine des règles de sélections optiques, puis nous décrivons les excitations multiplets qui peuvent être observées par diffusion inélastique de rayons X résonants. Un exemple concernant les pnictures de fer viendra ensuite illustrer notre propos et nous concluons.

10.2 APPROXIMATION DIPOLAIRE – TRANSITIONS OPTIQUES

Absorption et règles de sélection

L'absorption de rayons X (XAS) est un processus à un photon : le spectre est obtenu lorsqu'un photon incident est absorbé par un matériau, donnant lieu à la transition d'un électron de cœur vers un état excité. Le spectre XAS est obtenu en évaluant la règle d'or de Fermi

$$I_{XAS}(\omega) \propto |\langle \psi_i | \mathcal{O} | \psi_0 \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_0 - E_i), \quad (42)$$

où $(|\psi_0\rangle, E_0)$ fait référence à l'état fondamental et son énergie propre et $(|\psi_i\rangle, E_i)$ à l'état final, $\hbar\omega$ étant l'énergie du photon incident. L'opérateur \mathcal{O} assure la transition électronique, et est essentiellement donné par le hamiltonien de couplage électron-photon \mathcal{H}_{I1} de l'Eq. (6). Ainsi, nous avons $\mathcal{O} \propto e_\lambda \cdot p e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, e_λ étant le vecteur polarisation de la lumière.

L'approximation dipolaire électrique consiste à se placer dans la limite $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ et à tronquer le développement de l'exponentielle : $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sim 1$. De la sorte, l'opérateur \mathcal{O} peut être récrit sous la forme suivante

$$\mathcal{O} \propto \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{p} \propto \mathbf{e}_\lambda \cdot [\mathbf{r}, \mathcal{H}] \propto \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{r}. \quad (43)$$

Comme nous allons développer les fonctions d'ondes $|\psi_{0,i}\rangle$ sur la base des harmoniques sphériques, il est plus utile, dans l'évaluation des éléments de matrice de l'Eq. (42), d'exprimer l'opérateur \mathcal{O} sur la base des Y_1^m : $\mathcal{O} \propto r \left(e_1 Y_1^1 + e_0 Y_1^0 + e_{-1} Y_1^{-1} \right)$.

Nous arrivons finalement au calcul d'éléments de matrice de la forme

$$\langle \psi_i | \mathcal{O} | \psi_0 \rangle \propto \sum_{j=-1}^1 \left\langle Y_{\ell_i}^{m_i} \middle| Y_1^j \middle| Y_{\ell_f}^{m_f} \right\rangle, \quad (44)$$

qui sont des coefficients de Gaunt. Les relations d'orthogonalité entre les harmoniques sphériques imposent ainsi les règles de sélection pour les transitions optiques, dans le cadre de l'approximation dipolaire

$$\Delta \ell = \pm 1, \quad \Delta s = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1. \quad (45)$$

De fait, la partie concernant le spin ($\Delta s = 0$) n'est pas explicitement issue de l'Eq. (44) puisque seule la partie orbitale est prise en compte dans notre calcul. Une approche plus systématique, faisant naturellement intervenir le couplage spin-orbite, tirée de Uldry, Vernay et Delley [78], est brièvement présentée ci-dessous à travers l'évaluation des structures multiplets.

10.3 EXCITATIONS LOCALES – MULTIPLÉTS

Comme nous l'avons déjà brièvement mentionné, une absorption de rayons X concerne en premier lieu les électrons de cœur des atomes constituant la matière. Le processus est donc avant tout localisé sur les sites atomiques (ioniques) des matériaux sondés. Cette approximation, ou limitation à l'analyse des excitations locales, étant posée, il nous reste à comprendre le type de spectres auxquels nous pouvons nous attendre.

Reprenons l'exemple d'une absorption de rayons X par un ion, comme au paragraphe ci-dessus : en comparaison de l'état fondamental, la transition électronique induite par l'absorption du photon laisse derrière elle un trou dans un des niveaux de cœur et un électron excédentaire dans un niveau excité. *A priori*, cela implique qu'au moins une des sous-couches électroniques de l'ion considéré n'est que partiellement remplie : cette sous-couche est dite ouverte. Tant que toutes les orbitales d'une même sous-couche sont totalement remplies ou totalement vides, la sous-couche est symétrique et ses orbitales sont dégénérées. Par contre, lorsqu'une sous-couche est ouverte, les interactions électrostatique et spin-orbite vont lever cette dégénérescence et former une structure de *multiplet* atomique.

Pour comprendre l'apparition de ces multiplets, il faut partir des solutions de l'équation de Dirac donnant les états propres électroniques. De nombreux codes, quasiment tous exclusivement basés sur le code de Cowan [77] et ses évolutions [79], peuvent simuler des spectres d'absorption et donc calculer les multiplets atomiques ; il faut néanmoins remarquer que ceux-ci résolvent l'équation de Schrödinger et nécessitent donc l'ajout *ad hoc* du couplage spin-orbite avec un paramètre ajustable. Afin de prendre en compte le

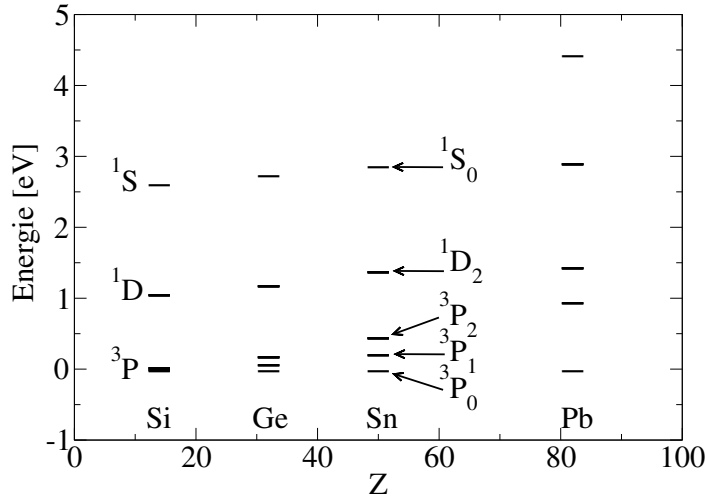


FIGURE 22 – Levée de dégénérescence et formation de multiplet pour des éléments en p^2 . L'effet du couplage spin-orbite est clairement mis en évidence lorsque Z augmente.

couplage spin-orbite de façon naturelle et explicite, et non comme une perturbation, il devient nécessaire de baser notre calcul sur la résolution de l'équation de Dirac que nous rappelons dans l'Appendice C.

Pour comprendre les notations et l'utilité de notre approche, prenons l'exemple le plus simple : des éléments dont la structure électronique se termine en p^2 tels que le silicium (Si), le germanium (Ge), l'étain (Sn) ou le plomb (Pb). Les interactions électron-électron dans la dernière sous-couche, ainsi que le couplage spin-orbite font que les trois orbitales p ne sont plus dégénérées. Nous avons en fait 15 états électroniques possibles dont certains sont, pour des raisons de symétrie dégénérés en *termes*. Les termes sont représentés par un chiffre correspondant à leur état de spin et une lettre correspondant à leur moment orbital : nous les notons de façon formelle ^{2s+1}L .

Si, nous prenons une approche dite LS, dans laquelle nous négligeons dans un premier temps le couplage spin-orbite, la répulsion coulombienne lève la dégénérescence en termes : il faut coupler les degrés de liberté d'orbitales et de spins, et nous obtenons $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ avec $L = S, P, D$ et $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ avec $S = 0, 1$ pour le spin. Puis, en prenant en compte le principe d'exclusion de Pauli, nous pouvons écarter les états interdits, par exemple, un état avec $M_L = 2$ (*i. e.* $L = D$) ne peut avoir que $M_S = 0$, ainsi seul le terme 1D , de dégénérescence $1 \times (2 \times 2 + 1) = 5$, est présent. En poussant ce raisonnement plus avant, nous trouvons les termes 3P et 1S de dégénérescence respectives 9 et 1. De plus, si nous utilisons la première règle de Hund visant à maximiser le spin, nous trouvons que 3P est le fondamental. Ce résultat est clairement obtenu en figure 22 dans le cas du silicium puisque le couplage spin-orbite est quasi-nul et donc L et S sont presque de bons nombres quantiques. Pour les éléments plus lourds que Si, comme par exemple Sn, il faut alors prendre en compte le couplage spin-orbite qui lève la dégénérescence davantage en une structure multiplet. Le bon nombre quantique est alors $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ et les états sont notés de façon générique $^{2s+1}L_J$.

Si ce type de raisonnement reste relativement simple pour une structure multiplet telle que celle obtenue à partir de p^2 , il est clair que la méthode devient vite lourde, et que, grâce à la puissance de calcul des ordinateurs actuels, il est plus facile de systématiser le

problème en effectuant une diagonalisation exacte de la matrice hamiltonienne contenant la répulsion coulombienne dans la base issue du calcul des fonctions d'ondes de Dirac. Le hamiltonien décrivant la physique du système d'électrons est donné par

$$\mathcal{H}_e = \sum_i \epsilon_i + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \sum_n \frac{q_n e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|}, \quad (46)$$

où les indices i et j portent sur les électrons considérés. Le premier terme est un opérateur diagonal à une particule contenant l'énergie cinétique, et de façon intrinsèque, le couplage spin-orbite puisque nous partons des solutions de l'équation de Dirac. Le second membre est la somme sur toutes les paires d'électrons de l'interaction coulombienne. Comme les atomes pour lesquels nous simulons ces structures multiplets sont dans des solides, le dernier terme représente le champ cristallin modélisé par des charges ponctuelles q_n situées aux points \mathbf{R}_n .

Pour obtenir les structures multiplets il suffit donc d'évaluer les éléments de matrice du hamiltonien $\langle \Psi_B | \mathcal{H}_e | \Psi_A \rangle$ où les fonctions d'ondes $\Psi_{A,B}$ impliquent les parties radiales et angulaires des solutions obtenues par résolution de l'équation de Dirac (Appendice C). Comme la partie angulaire de ces fonctions d'ondes est donnée par des harmoniques sphériques, l'évaluation de ces éléments de matrice est plus aisée si les différents termes de l'Eq. (46) sont exprimés dans cette même base. Nous avons par exemple la décomposition suivante

$$V_{e-e} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_i^{\ell}}{r_j^{\ell+1}} Y_{\ell}^m(\theta_i, \varphi_i)^* Y_{\ell}^m(\theta_j, \varphi_j), \text{ avec } r_i < r_j.$$

Nous voyons donc que l'évaluation des éléments de matrice n'impliquent que le calcul d'intégrales simples pour la partie radiale et de coefficients de Clebsch-Gordan ou Gaunt pour la partie angulaire. Une fois la matrice remplie, il ne reste plus qu'à la diagonaliser par une procédure numérique habituelle pour obtenir les énergies propres et vecteurs propres de la structure multiplet. Ceux-ci, notés pour le fondamental (E_0, ψ_0) et (E_i, ψ_i) pour les états excités peuvent alors être utilisés dans l'Eq. (42) pour calculer, par exemple, un spectre XAS.

Un exemple concret est donné par la simulation du spectre au seuil d'absorption L du vanadium ($2p \rightarrow 3d$) dans le composé de type perovskite YVO_3 . Formellement, nous avons des ions V^{2+} dans un environnement cubique et donc la transition optique est donnée par $2p^6 3d^2 \rightarrow 2p^5 3d^3$. Le résultat de cette simulation, réalisée sans ajustement de paramètre et la comparaison avec l'expérience sont données en figure 23. Essentiellement, deux pics importants sont obtenus : le premier à environ 517eV, le second à environ 525eV. Le schéma global de cette structure bi-modal se retrouve dans pratiquement toutes les simulations d'absorption au seuil L pour les métaux de transition, il s'agit simplement de la séparation des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ due au couplage spin-orbite. Les structures de pics plus fines à l'intérieur de ces deux enveloppes sont, quant à elles, liées à la levée de dégénérescence dans la sous-couche d due aux interactions électron-électron et au champ cristallin.

10.4 DIFFUSION INÉLASTIQUE RÉSONANTE DE RAYONS X

Les deux paragraphes précédents nous ont permis de comprendre que le spectre d'absorption XAS fait intervenir un seul photon permettant une transition électronique d'un

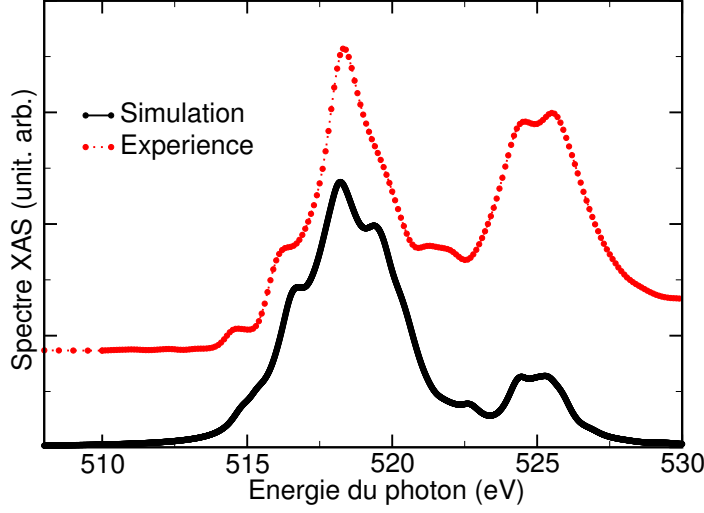


FIGURE 23 – Spectre XAS pour YVO_3 au seuil d’absorption L du vanadium, la simulation représente le spectre issu des multiplets atomiques.

état fondamental vers un état final excité. Le processus inverse (impliquant également un seul photon) part d’un état excité de haute énergie pour arriver à un état plus bas en énergie en émettant un photon. Il s’agit de spectroscopie d’émission de rayons X (XES).

Une absorption suivie d’une émission dans le domaine des rayons X est, tout comme la diffusion Raman pour le visible, un processus à deux photons : un entrant et un sortant. Pour décrire ce phénomène, il faut donc nous tourner de nouveau vers la règle d’or de Fermi donnée en Eq. (29). Plus particulièrement, lorsque nous parlons de diffusion résonante de rayons X (RIXS), il faut garder en tête que l’énergie du photon incident $\hbar\omega_{in}$ est proche d’un seuil d’absorption, le déterminant $E_n - E_0 - \hbar\omega_{in}$ est donc petit. De ce fait, le second terme de l’Eq. (29) devient dominant, et fait intervenir non seulement un état initial et final, mais également un état intermédiaire ayant un temps de vie fini qu’il est possible de modéliser par un taux de relaxation Γ_n . Nous sommes alors à la résonance, et en ne gardant que le terme principal, nous arrivons à la formule dite de Kramers-Heisenberg

$$I(\omega_{in}, \Omega = \omega_{in} - \omega_f) \propto \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle \Psi_f | \mathcal{O}^\dagger | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathcal{O} | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0 - \hbar\omega_{in} - i\Gamma_n} \right|^2 \delta(E_0 - E_f + \hbar\Omega). \quad (47)$$

Où les opérateurs \mathcal{O} et \mathcal{O}^\dagger dépendent de la polarisation des photons entrant et sortant, comme noté dans les Eqs. (43) et (44). Ainsi, nous obtenons les mêmes règles de sélections qu’à l’Eq. (45). Il faut cependant remarquer qu’il est techniquement difficile de polariser les rayons X sortants et que bien souvent ce n’est pas réalisé expérimentalement, il suffit alors de ne pas prendre en compte la polarisation pour l’opérateur \mathcal{O}^\dagger .

L’intensité diffusée donnée par l’Eq. (47) dépend explicitement de l’énergie du photon incident et de la perte d’énergie. Les pics d’un spectre RIXS sont donc étendus dans deux directions ; selon ω_{in} , leur largeur est avant tout donnée par la durée de vie de l’état intermédiaire Ψ_n , et donc du temps de vie du trou de cœur créé lors de l’absorption avant qu’il ne se recombine. Cet effet d’élargissement du pic dans cette direction est donc lié intrinsèquement à la physique et à la dynamique du système étudié. En revanche, bien qu’il existe un élargissement lié au temps de vie de l’état final, la largeur des pics suivant

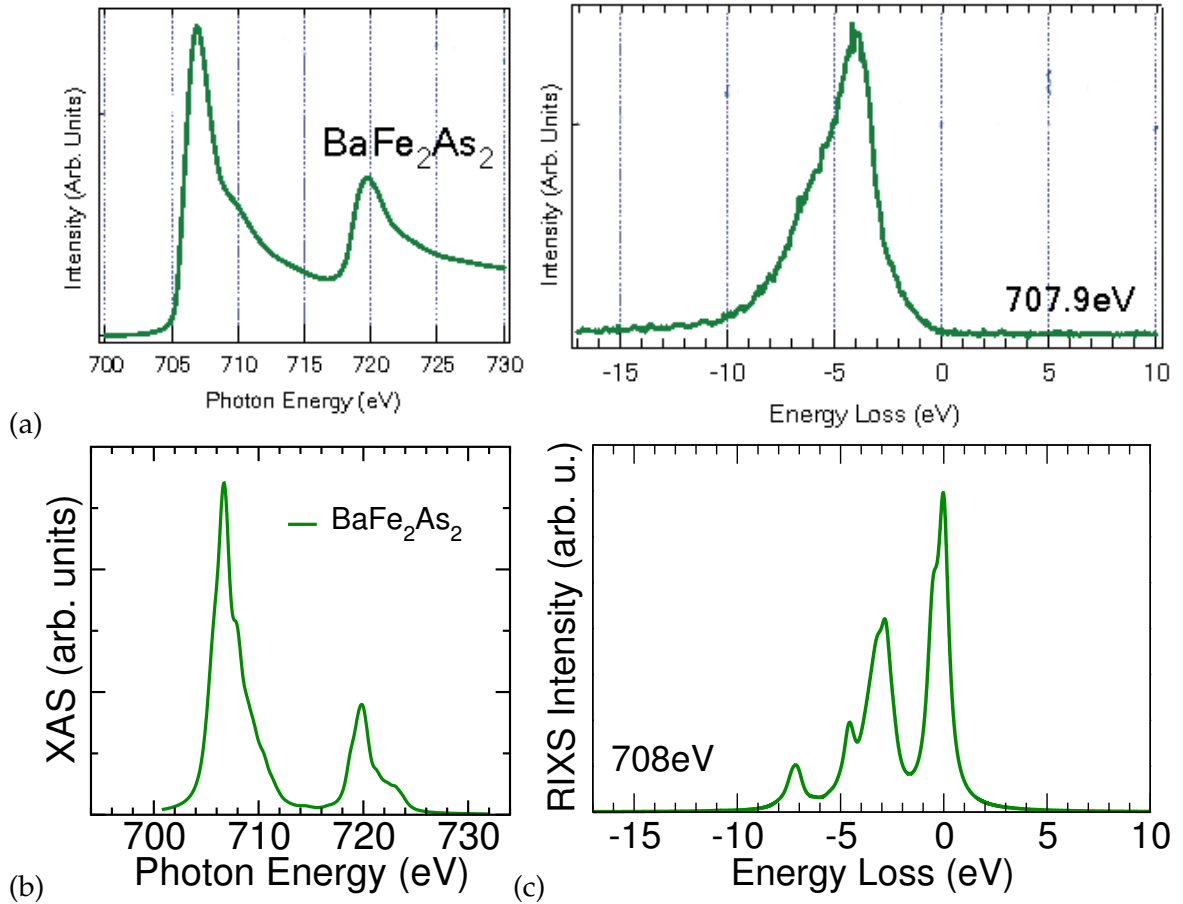


FIGURE 24 – Spectres XAS et RIXS pour le composé BaFe_2As_2 au seuil d’absorption L du fer. (a) Résultats expérimentaux, mesurés par W. L. Yang *et al.* pour des spectres de XAS et de RIXS pour une énergie de photon incident $\hbar\omega_{in} = 707.9\text{eV}$. (b) Simulation de spectre XAS réalisée grâce au logiciel multiX; (c) spectre RIXS pour une énergie de photon incident de $\hbar\omega_{in} = 708\text{eV}$.

l’axe de perte d’énergie $\hbar\Omega$ est due à un élargissement de la fonction δ de Dirac qui provient, pour sa plus grande part, essentiellement des limitations expérimentales.

10.5 APPLICATION À BaFe_2As_2

La découverte de composés ferreux supraconducteurs à des températures critiques relativement élevées par Kamihara *et al.* [80] a ouvert un nouveau champ de recherches pour les matériaux à hautes T_c . En particulier, une des questions qui s’est rapidement posée était la suivante : pouvons-nous adapter notre savoir-faire concernant les propriétés électroniques des cuprates à ces pnictures de fer ? Répondre à cette question implique, par exemple, de déterminer si les corrélations électroniques ont un rôle important dans ces nouveaux composés.

Prenons l’exemple du composé BaFe_2As_2 , dans ce cas, la question des corrélations est particulièrement pertinente ; en effet, les orbitales $4p$ des As étant *a priori* très délocalisées, il est fort probable que la répulsion coulombienne U ne soit pas grande devant la

largeur de bande. Sur la base de mesures expérimentales de spectres XAS et RIXS, nous avons montré [81] en comparant avec des simulations que l'effet des corrélations dans les pnictures de fer demeure relativement faible.

Pour illustrer cela, la figure 24 présente des spectres expérimentaux mis en regard avec des simulations utilisant uniquement la structure de multiplets décrite plus haut. Ainsi, un spectre RIXS est décrit par les transitions électroniques $2p^63d^6 \rightarrow 2p^53d^6 \rightarrow (2p^63d^6)^*$. Il est tout à fait remarquable que le spectre d'absorption soit bien reproduit par cette approche simple n'impliquant qu'un site de fer et son environnement sous forme d'une distribution de charges ponctuelles. Nous ne remarquons globalement que la séparation des seuils $L_2 - L_3$ due à l'interaction spin-orbite. Si le composé était dans une limite fortement corrélée, il ne serait pas possible de décrire aussi bien les états initial et finals par une méthode ne faisant intervenir qu'un seul site : nous aurions la signature provenant d'effets collectifs marqués par la présence de pics satellites dans le spectre. Le spectre RIXS issu de la simulation ne donne pas, au premier coup d'œil, un si bon accord avec l'expérience. Si le spectre s'étale pour une perte d'énergie comprise entre 0 eV et 10 eV comme le spectre expérimental, il est de prime abord plus structuré. Ces structures reflètent les multiplets atomiques des états $(2p^63d^6)^*$, cependant, il faut bien garder en mémoire que notre modèle ne prend pas en compte les hybridations entre les sites Fe et As qui vont avoir pour effet d'élargir les pics déjà présents. L'effet final sera donc la formation d'un seul gros pic asymétrique comme observé expérimentalement.

10.6 CONCLUSION DU CHAPITRE

A travers ce chapitre, nous avons pu aborder ce que nous entendons par spectroscopie d'absorption XAS et par diffusion résonante inélastique de rayons X. Nous avons montré que nous avons développé un code (multiX) permettant de simuler ces spectres. Parmi les avantages que présente le code multiX [78] par rapport aux autres développements numériques, nous pouvons citer la prise en compte systématique du couplage spin-orbite via l'équation de Dirac ainsi que le traitement du champ cristallin dans l'espace direct par la présence de charges ponctuelles. Notons que cette méthode purement numérique permet des simulations simples à mettre en œuvre quel que soit l'environnement cristallin, y compris s'il ne s'agit pas d'un sous-groupe du cube.

Cependant, l'approche présentée dans ce chapitre ne permet que d'estimer les excitations électroniques sur site : si les interactions électron-électron sont prises en compte à l'échelle de l'atome, ce n'est pas le cas pour les corrélations inter-sites pouvant donner lieu à des excitations plus pertinentes dans le contexte des systèmes de fermions corrélés. Il n'en demeure pas moins que la description des excitations multiplets doit être effectuée puisque les pics associés à ce type d'excitations sont souvent les plus marqués dans les spectres RIXS aux seuils L des métaux de transition. Cette première étape est donc nécessaire afin de pouvoir interpréter les spectres expérimentaux et ainsi démêler les excitations locales des excitations collectives.

L'étape suivante va donc consister, grâce à d'autres modèles, à étudier les signatures de ces excitations inter-sites dans les spectres RIXS.

EXCITATIONS INTER-SITES DÉTECTÉES PAR RIXS

Comme nous l'avons évoqué dans la première partie, les systèmes électroniques fortement corrélés ont des excitations élémentaires qui peuvent être décrites par des modèles spécifiques, par exemple issus de Hubbard et ses descendants, qui demeurent en apparence rudimentaires. Mais la complexité des diagrammes de phases, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental [82], sous-entend une richesse qui doit aller au-delà d'une analyse simpliste.

Si la diffusion résonante de rayons X permet de détecter des excitations locales, elle peut aussi s'avérer complémentaire à d'autres sondes pour étudier les excitations à plusieurs corps [83] et, ne faisant appel qu'à des photons, elle peut parfois être la technique de choix pour des études sous contrainte extrême [84]. Les approches de théorie de fermions corrélés sont alors utiles à l'interprétation des spectres [75]. Nous proposons dans ce chapitre d'étudier comment les spectres RIXS peuvent être analysés afin d'étudier les excitations fondamentales inter-sites dans les solides, plus précisément, les travaux présentés ici seront concentrés sur des oxydes de cuivre. Nous analyserons les spectres pour différents composés à base d'ions Cu^{2+} , aux seuils d'absorption K et L du cuivre.

11.1 EXCITATIONS DE CHARGE AU SEUIL K DU CUIVRE : SINGULET DE ZHANG-RICE

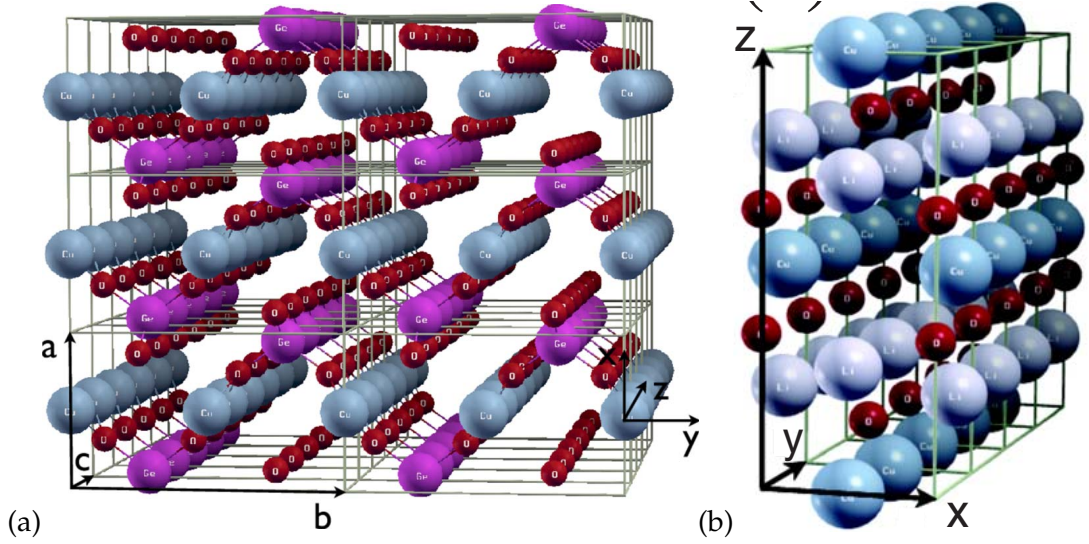
Nous allons étudier dans ce paragraphe les excitations qui peuvent être détectées par RIXS au seuil d'absorption K d'un métal de transition ; à cette fin, nous prendrons l'exemple de deux oxydes de cuivre CuGeO_3 et Li_2CuO_2 [85] dont les structures cristallines sont données en figures 25. Dans les deux cas, les charges formelles portées par les éléments constituant les composés donnent des ions cuivre Cu^{2+} , donc ayant une structure électronique en $3d^9$, soit un trou ($S = 1/2$) dans la sous-couche $3d$. Les sites de cuivre forment des chaînes de plaquettes cuivre-oxygène partageant une arête,¹ les orbitales $3d$ du cuivre pouvant s'hybrider avec les orbitales $2p$ des oxygènes voisins. Le processus d'absorption au seuil K du cuivre est $1s^2 4p^0 \rightarrow 1s^1 4p^1$.

Deux remarques doivent alors être faites :

- l'effet de la répulsion coulombienne ou du couplage spin-orbite dans les sous-couches concernées par la transition est nul, nous n'aurons donc pas de structure multiplet comme cela a pu être évoqué pour le cas des seuils L au chapitre précédent ;
- le processus d'absorption décrit ci-dessus ne fait *a priori* intervenir ni les orbitales $3d$ du cuivre, ni les orbitales $2p$ de l'oxygène qui, en s'hybridant forment les bandes du modèle de Hubbard décrivant les propriétés électroniques des composés.

Dès lors, nous pouvons nous demander quel va être le mécanisme permettant de sonder la physique relevant du modèle de Hubbard grâce à ce type de spectroscopie. En effet, comme l'ont remarqué van den Brink et van Veenendaal [86], la transition optique induite ici au seuil K du cuivre ne promeut pas *directement* un électron dans les sous-couches $3d$,

1. Nous avons ici le cas typique de liaisons $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$ à 90° comme nous l'avons évoqué lors de la discussion sur les règles GKA et en figure 4.

FIGURE 25 – Structure cristallines de (a) CuGeO_3 et (b) Li_2CuO_2 .

et donc, le nombre de charges dans les sous-bandes de Hubbard est conservé au cours du processus RIXS. Pourtant, la spectroscopie RIXS au seuil K permet une étude *indirecte* des excitations électroniques du modèle de Hubbard.

Reprenons la formule de Kramers-Heisenberg de l'Eq. (47), et analysons les états initial $|\Psi_0\rangle$ et intermédiaire $|\Psi_n\rangle$: à l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$, les deux composés considérés étant isolants, nous avons essentiellement un trou sur chaque site de cuivre, soit $3d^9$; pour ce qui est de l'état intermédiaire, la configuration électronique du site de cuivre devient $1s^1...3d^94p^1$. Un trou de cœur a été formé et va interagir via interaction coulombienne U_Q avec le trou de la couche $3d$ formant les bandes de Hubbard.² Comme l'orbitale $1s$ est très localisée, la répulsion coulombienne est importante et peut être estimée à $U_Q \simeq 8$ eV qui est plus important que l'énergie de transfert de charge habituellement estimée pour les cuprates[87, 88] $\Delta = \epsilon_p - \epsilon_d \simeq 3.5$ eV. L'existence d'une intégrale de saut non-nulle t_{pd} entre les orbitales $3d$ du cuivre et les orbitales $2p$ des oxygènes voisins fait que le coût énergétique de la répulsion U_Q peut être évité en délocalisant la charge sur les ligands. Il existe alors deux façon de délocaliser le trou sur les ligands : soit il est délocalisé directement sur les 4 ligands voisins du cuivre, auquel cas un état excité noté $d^{10}\underline{L}$ est formé ; soit il est délocalisé sur les 4 ligands voisins de la plaquette adjacente tout en formant un singulet de spin avec le trou du site de cuivre voisin, formant dans ce cas un singulet de Zhang-Rice (Zhang-Rice Singlet (ZRS))[89].³ Il faut noter que le ZRS est plus bas en énergie que l'état $d^{10}L$ puisque non seulement le trou sur les ligands gagne de l'énergie en se délocalisant via les intégrales de sauts inter-oxygènes t_{pp} , mais l'état est davantage stabilisé par la formation du singulet et l'énergie d'échange $\propto t_{pd}^2/\Delta$.

A travers ce raisonnement simple, nous constatons donc que le spectre RIXS, à basse énergie, doit comporter deux pics : l'un signature de la formation de singulets de Zhang-Rice, l'autre pouvant être assigné à une excitation $d^{10}\underline{L}$.

2. Nous pouvons bien entendu légitimement nous poser la question d'une interaction coulombienne entre les couches $3d$ et $4p$, cependant, il s'avère que celle-ci est négligeable, les orbitales $4p$ étant très étendues et donc les charges délocalisées.

3. L'état ZRS étant aussi parfois noté d^9L .

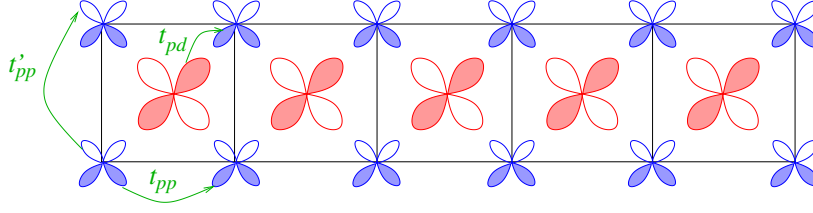


FIGURE 26 – Cluster utilisé pour simuler les chaînes cuivre-oxygène CuGeO_3 et Li_2CuO_2 . Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ des sites de cuivre sont représentées en bleu, les deux orbitales p_x et p_y sont en rouge sur chaque site d’oxygène.

La simulation de ce type de spectre afin d’obtenir la position des pics d’excitations décrits ci-dessus ne peut donc pas se faire dans le cadre d’un modèle de Hubbard à une bande, puisque dans ce cas, il s’agit déjà d’un modèle effectif. Nous devons donc partir d’un modèle de Hubbard multi-bandes incluant les sites de cuivre et les ions oxygène. La partie cinétique du hamiltonien entre deux sites i et j , pour un trou de spin σ est donnée par

$$\mathcal{H}_{ij\sigma}^K = t_{pd} P_{i,j} p_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} + t_{pp} P'_{i,j} p_{i,\sigma}^\dagger p_{i,\sigma} + t'_{pp} p_{i,\sigma}^\dagger p_{i,\sigma} + \text{H.c.} , \quad (48)$$

alors que la partie potentielle est

$$\mathcal{H}_i^U = U_{dd} d_{i,\uparrow}^\dagger d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^\dagger d_{i,\downarrow} + U_{pp} \left(p_{i,\uparrow}^\dagger p_{i,\uparrow} p_{i,\downarrow}^\dagger p_{i,\downarrow} + p_{i,\uparrow}^\dagger p_{i,\uparrow} p_{i,\downarrow}^\dagger p_{i,\downarrow} \right) , \quad (49)$$

où $d_{i,\sigma}^\dagger$ ($d_{i,\sigma}$) crée (annihile) un trou de spin σ sur un site de cuivre i , les opérateurs p , et p' faisant de même pour les orbitales d’oxygène. Les opérateurs $P_{i,j}$ et $P'_{i,j}$ représentent les facteurs de phases dus aux recouvrement des orbitales. Les répulsions coulombiennes sur sites sont notées U_{dd} pour le cuivre et U_{pp} pour l’oxygène. Une représentation schématique des orbitales le long de la chaîne cuivre-oxyde est donnée en figure 26. Le hamiltonien total décrivant les excitations élémentaires au sein des sous-bandes de Hubbard est donc donné par $\mathcal{H}_{\text{Hb}} = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \mathcal{H}_{ij\sigma}^K + \sum_i \mathcal{H}_i^U$. Or, nous avons vu que la transition induite par le photon incident au cours du processus RIXS fait intervenir une répulsion coulombienne sur un site de cuivre, que nous noterons le site 0; si nous voulons prendre cet effet en compte, il nous faut donc ajouter un terme au hamiltonien

$$\mathcal{H}_Q = U_Q \sum_{\sigma, \sigma'} d_{0,\sigma}^\dagger d_{0,\sigma} \left(1 - s_{0,\sigma'}^\dagger s_{0,\sigma'} \right) , \quad (50)$$

où l’opérateur s_0^\dagger (s_0) crée (annihile) un électron de cœur 1s.

En prenant un jeu de paramètre standard pour les cuprates il est d’ores et déjà possible de simuler un spectre RIXS général en effectuant des diagonalisations exactes sur des petits clusters. Il suffit alors de reprendre la formule de Kramers-Heisenberg de l’Eq. (47) et de l’évaluer en effectuant deux séries de diagonalisations : une première sans la présence de trou de cœur, qui donnera les états $|\Psi_0\rangle$ et $|\Psi_f\rangle$ ainsi que leurs énergies propres associées E_0 et E_f ; puis, une seconde, pour laquelle le trou de cœur sera présent, donnant les états intermédiaires $|\Psi_n\rangle$ d’énergies propres E_n . Les intégrales de recouvrement ainsi que les sommes de la formule de Kramers-Heisenberg peuvent alors être effectuées pour obtenir le spectre RIXS que nous présentons en figure 27.

Il faut cependant remarquer que le spectre simulé sur cette figure est un spectre générique, montrant simplement qu’il est possible, par spectroscopie RIXS au seuil K du

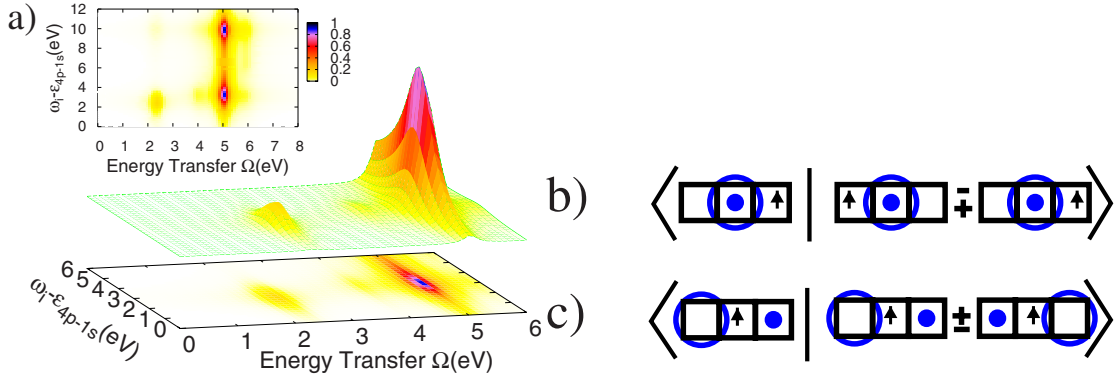


FIGURE 27 – a) Spectre RIXS simulé à partir de diagonalisations exactes sur un cluster de taille finie, l'énergie du photon incident $\hbar\omega_i$ a été décalée d'une valeur correspondant au seuil d'absorption K du cuivre $\epsilon_{4p-1s} \simeq 9$ keV. b) et c) Analyse des intégrales de recouvrement donnant lieu aux excitations ZRS à $\hbar\Omega \simeq 2.2$ eV, et $d^{10}L$ à $\hbar\Omega \simeq 5.1$ eV.

cuivre d'observer les excitations de charges inter-sites du type ZRS ou $d^{10}\underline{L}$. Pour avoir une comparaison possible avec l'expérience dans le cas des composés qui nous intéressent (CuGeO_3 et Li_2CuO_2), il faut, d'une part reprendre les calculs en adaptant les paramètres du hamiltonien des Eqs. (48) et (49) aux matériaux considérés; et, d'autre part, ne pas oublier que l'électron de cœur est promu dans la bande $4p$ du cuivre. Si nous voulons pouvoir comparer les spectres simulés aux spectres expérimentaux sans effectuer de décalage par rapport au seuil d'absorption K du cuivre, comme nous l'avons fait dans la figure 27, il faut donc prendre en compte la densité d'états (DOS) de la bande $4p$: un électron ne peut être promu que si la DOS est non-nulle.

Toutefois, comme nous l'avons déjà souligné, les états $4p$ n'interagissent que très peu avec la dynamique des charges au sein des sous-bandes de Hubbard, leur prise en compte dans la simulation des spectres peut donc simplement être faite en effectuant une convolution du spectre RIXS calculé selon la procédure décrite plus haut, pour les paramètres de CuGeO_3 , avec la densité d'états $4p$ calculée par théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Le spectre est alors donné par la formule de Kramers-Heisenberg modifiée

$$I(\omega_i, \Omega) \propto \sum_f \left| \sum_n \int d\epsilon_{4p} N_{4p}(\epsilon_{4p}) \frac{\langle \Psi_f | \mathcal{O}^+ | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathcal{O} | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0 - \hbar\omega_i - i\Gamma_n} \right|^2 \delta(E_f - E_0 - \hbar\Omega), \quad (51)$$

$N(\epsilon_{4p})$ étant la densité d'états. Une comparaison avec les spectres expérimentaux est donnée en figure 28. Comme nous pouvons le constater, la position des pics est bien reproduite, tant pour ce qui concerne la perte Raman que pour l'énergie du photon incident. La précision liée à cette dernière provient de la prise en compte de la densité d'états $4p$ et de sa structure dans le calcul du spectre RIXS. En revanche, le poids relatif du pic ZRS par rapport au pic $d^{10}\underline{L}$ demeure plus important dans les courbes expérimentales ; il faut noter ici que l'élargissement pris dans la direction de la perte Raman joue un rôle important et peut dépendre de manière non triviale de la perte d'énergie.

Des expériences par Monney *et al.* [90], avec des photons moins énergétiques, au seuil d'absorption K de l'oxygène (transition $1s \rightarrow 2p$) ont été réalisées sur ces mêmes composés, l'intérêt étant, cette fois-ci de sonder directement les bandes de Hubbard et également d'avoir une meilleure résolution à basse énergie. Monney et collaborateurs ont ainsi

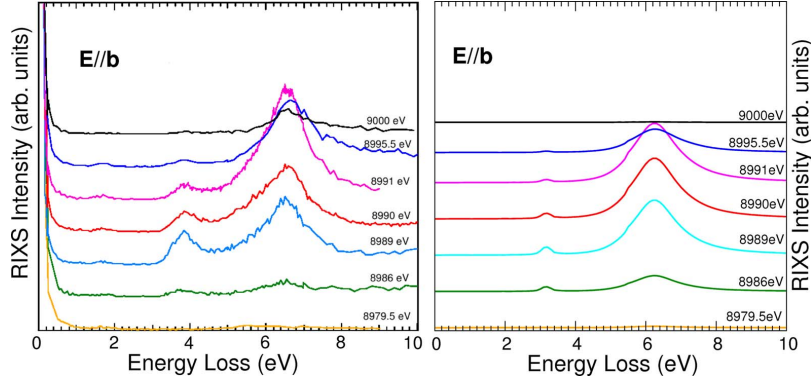


FIGURE 28 – Comparaison entre les spectres RIXS expérimentaux (gauche) et théoriques (droite) au seuil d'absorption K du cuivre pour le composé CuGeO_3 . Les positions des pics ZRS et $d^{10}\underline{L}$ en fonction de la perte d'énergie $\hbar\Omega$ sont données par les paramètres du modèle de Hubbard, la correspondance pour chaque énergie de photon incident est obtenue après convolution avec la densité d'état $4p$ calculée par DFT.

confirmé l'existence des excitations type ZRS à $\sim 3.5 - 4$ eV. D'autre part, ils ont pu en complément étudier, en fonction de la température, le rôle des corrélations magnétiques entre sites de cuivres voisins sur leur spectre RIXS.

Pour notre part, nous n'avons, dans le cadre de notre approche, pas considéré le rôle du magnétisme, et par exemple, les excitations de type bi-magnon impliquant plusieurs sites de cuivre avec des réorganisations de l'ordre magnétique n'ont pas été prises en compte du fait de la petite taille de notre cluster. De même, les excitations orbitales dd ne peuvent pas apparaître dans nos spectres théoriques puisque le modèle de Hubbard des Eqs. (48) et (49) ne contient qu'une orbitale $d_{x^2-y^2}$ par site de cuivre.

11.2 EXCITATIONS ORBITALES ET DISPERSION À TRAVERS LA ZONE DE BRILLOUIN

Le paragraphe précédent a montré l'existence de signatures d'excitations de charge dans les spectres RIXS au seuil K pour les cuprates. Nous n'avons cependant pas discuté de deux points essentiels : d'une part, les excitations orbitales n'ont pas été considérées dans notre modèle, d'autre part, la dispersion des excitations dans la zone de Brillouin n'a pas été prise en compte.

Dans le cadre d'une étude sur les oxydes de cuivre de la famille des supraconducteurs à haute température critique (La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4) et donc ayant des liaisons $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$ à 180° , nous avons étudié des modèles de Hubbard avec un jeu d'orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$ sur les sites de cuivre [91]. Nous avons montré, sur la base de diagonalisations exactes de petits clusters, l'existence d'excitations à caractère multi-orbitales et dispersives dans la zone de Brillouin qui peuvent être révélées par spectroscopie RIXS au seuil K du cuivre. La procédure de calcul est globalement la même que celle du paragraphe précédent, avec une évaluation de la formule de Kramers-Heisenberg convoluée avec la densité d'états des niveaux $4p$ comme indiqué en Eq. (51). Cependant, la dépendance en Q des excitations est cette fois-ci traitée. Lorsqu'un photon incident, de vecteur d'onde k_{in} diffuse sur l'échantillon, il crée un trou de cœur $1s$ modulé dans l'espace direct, l'opérateur associé à la transition optique peut donc être écrit sous la forme $\mathcal{O}_k = \sum_{j,\sigma} s_{j,\sigma} e^{i k_{in} \cdot r_j}$. Il est donc pos-

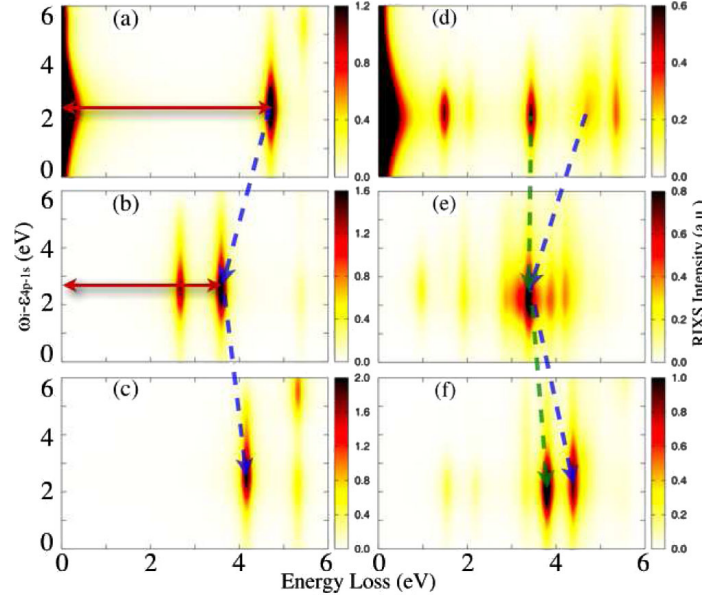


FIGURE 29 – Simulations de spectres RIXS au seuil K du cuivre pour deux types de clusters et différents points de la zone de Brillouin. $\Delta\mathbf{Q} =$ (a) $(0,0)$, (b) $(\pi,0)$, (c) (π,π) pour le cluster Cu_4O_8 . Les panneaux (d), (e) et (f) représentent les mêmes calculs pour le cluster $\text{Cu}_4^*\text{O}_{16}$.

sible de transférer à l'échantillon, par le processus RIXS (photon entrant-photon sortant), un vecteur d'onde $\Delta\mathbf{Q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{out}$ caractéristique de l'excitation créée.

Les simulations présentées en figure 29 ont été réalisées pour deux clusters : un cluster Cu_4O_8 plan, ne contenant pas d'oxygènes apicaux et seulement une orbitale $d_{x^2-y^2}$ par site de cuivre ; et un cluster $\text{Cu}_4^*\text{O}_{16}$ pour lequel les oxygènes apicaux sont présents et les deux orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$) sont prises en compte pour les sites de cuivre. L'analyse des spectres du cluster Cu_4O_8 , au point $\Gamma = (0,0)$ l'excitation d'énergie ~ 4.8 eV est une excitation $d^{10}\underline{L}$ dont la dispersion est suivie à travers la zone de Brillouin par les flèches bleues. L'excitation s'amollit en $(\pi,0)$ puis revient à ~ 4.2 eV en coin de zone, ce qui est en accord avec un gap indirect. Les excitations de type ZRS, qui ne sont pas définies en Γ [89, 87], apparaissent en bord de zone de Brillouin au point $(\pi,0)$ à ~ 2.8 eV. Cet ordre de grandeur pour une excitation de ce type dans La_2CuO_4 en bord de zone de Brillouin est compatible avec les mesures expérimentales de RIXS au seuil K effectuées par Collart et collaborateurs [92]. Pour le cluster $\text{Cu}_4^*\text{O}_{16}$, nous retrouvons les mêmes explications et la même dispersion, toujours donnée par les flèches bleues. Les spectres se sont cependant enrichis de pics à ~ 3.5 eV peu dispersifs. Il s'agit d'une excitation de transfert de charge sur les ligands apicaux. Ce type d'excitation fait intervenir les orbitales $d_{3z^2-r^2}$ puisqu'elles peuvent s'hybrider avec les oxygènes apicaux alors que la symétrie l'interdit aux orbitales $d_{x^2-y^2}$. Les pics à ~ 1.5 eV sont quant à eux caractéristiques d'excitations dd : partant d'un état fondamental où les orbitales $d_{x^2-y^2}$ sont occupées, après absorption du photon la répulsion $1s - 3d$ produit un transfert de charge vers les ligands dans l'état intermédiaire, les ligands étant hybridés avec la seconde orbitale $d_{3z^2-r^2}$, celle-ci peut être occupée après recombinaison pour obtenir l'état final.

L'intérêt du RIXS est ici évident, les excitations dd détectées par cette méthode le sont difficilement par d'autres techniques expérimentales. Nous bénéficions directement du

fait que les photons se couplent à la charge et que nous avons accès à des informations impliquant plusieurs corps. D'autres aspects pourraient être évoqués, notamment le fait que le pic élastique en figures 29 (a) et (d) présente une asymétrie. Celle-ci cache des excitations double spin-flip qui ne sont pas discutées dans ce paragraphe. En effet, les excitations magnétiques, de plus basse énergie et plus aisées à étudier au seuil L , font l'objet du dernier paragraphe de ce chapitre.

11.3 EXCITATIONS MAGNÉTIQUES AU SEUIL L DU CUIVRE

L'étude d'excitations à basses énergies, comme les excitations magnétiques, nécessite une approche plus fine que le RIXS au seuil d'absorption K du métal de transition. Il est sans doute plus judicieux de sonder directement la physique en jeu dans la sous-bande basse de Hubbard. Ainsi, nous pouvons pour les cuprates nous placer au seuil d'absorption L du cuivre, ce qui signifie des transitions $2p^6 3d^9 \rightarrow 2p^5 3d^{10}$. Cela présente deux avantages : la présence, dans l'état intermédiaire de la formule de Kramers-Heisenberg de sites ne portant pas de spin et donc la perturbation *directe* de l'état magnétique du système ; d'autre part, l'utilisation de photons incidents de plus basse énergie, et donc une meilleure résolution expérimentale, en particulier au voisinage du pic élastique.

Du point de vue théorique, nous devons choisir un modèle adapté au fait que nous souhaitons sonder le magnétisme. Dans les cuprates que nous considérons, les moments magnétiques sont portés par les sites de cuivre, si les oxygènes ligands interviennent, ce n'est que par le biais du mécanisme de super-échange. Nous pouvons dès lors nous affranchir d'un modèle de Hubbard multi-bandes et nous limiter à un modèle à une bande

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} \left(d_{i,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} + \text{H.c.} \right) + U \sum d_{i,\uparrow}^\dagger d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^\dagger d_{i,\downarrow}, \quad (52)$$

où les opérateurs d et d^\dagger sont les opérateurs annihilation et création de trou dans les orbitales formant les bandes de Hubbard et ayant la symétrie des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre.

Au seuil d'absorption L du cuivre, le nombre de porteurs de charge dans les sous-bandes de Hubbard n'est pas conservé ce qui implique que l'opérateur \mathcal{O} représentant la transition optique dans la formule de Kramers-Heisenberg de l'Eq. (47) doit le prendre en considération. Ainsi, pour un photon, de vecteur d'onde \mathbf{k} , nous avons

$$\mathcal{O}_{\mathbf{k}} = \sum_{j,\sigma} p_{j,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (53)$$

où $d_{j,\sigma}$ annihile un trou au site j avec le spin σ , l'opérateur $p_{j,\sigma}^\dagger$ quant à lui crée un trou au même site dans une orbitale $2p$ du cuivre. Dans une première approximation, les orbitales $2p$ seront considérées comme fictives et n'intervenant pas dans la physique de Hubbard. Nous reviendrons plus tard sur les conséquences de cette approximation.

L'approche décrite ci-dessus a été utilisée pour interpréter le spectre d'excitations obtenu au seuil d'absorption L du cuivre dans le composé $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (dit composé "numéro de téléphone") [93]. Ce composé est constitué de chaînes et d'échelles cuivre-oxygène ; ces dernières peuvent être vues comme des chaînes de spins parallèles formant les montants de l'échelle, couplées entre-elles par un échange formant les barreaux. Pour ce qui nous concerne, nous limiterons notre étude aux excitations magnétiques au sein

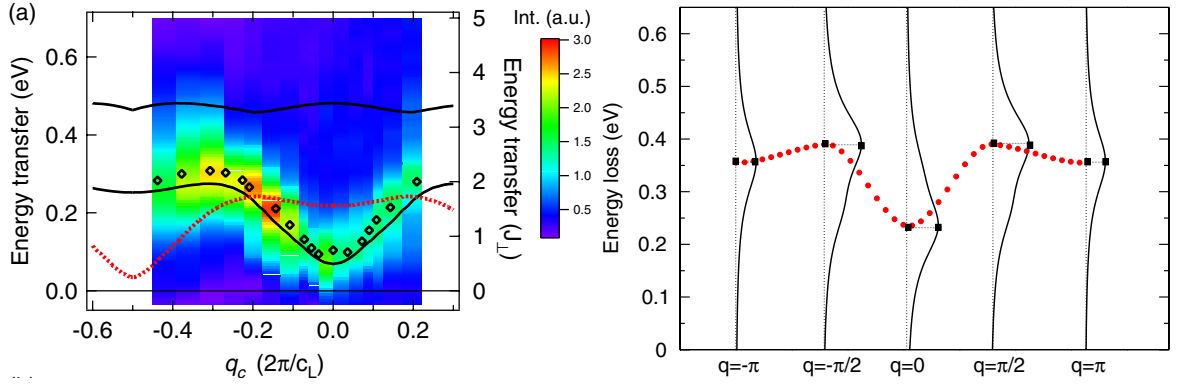


FIGURE 30 – (Gauche) Spectre expérimental RIXS montrant la dispersion bi-triplet à travers la zone de Brillouin en fausses couleurs, les traits noirs représentent les limites du continuum bi-triplet, en rouge la dispersion pour un triplet [93]. (Droite) Spectre simulé à partir de diagonalisations exactes sur un cluster de taille finie (8 sites), la dispersion des excitations basses énergies est qualitativement bien reproduite.

des échelles. Les intégrales de sauts t_{ij} le long des montants de l'échelle et sur les barreaux ne sont pas les mêmes et nous notons $t_{\parallel} = 0.30$ eV et $t_{\perp} = 0.35$ eV, pour une répulsion coulombienne $U = 3.5$ eV. Ce choix de paramètres réalistes donne un échange $J_{\perp} \simeq 140$ meV correspondant aux mesures expérimentales d'INS [94]. Ces échelles ont un état fondamental formé de singulets et ont des excitations élémentaires de type triplets dispersifs, appelés *triplons* [95, 96], dont nous souhaitons étudier la dispersion à travers la zone de Brillouin par spectroscopie RIXS.

Passer de l'état fondamental à un état excité contenant un tripton implique donc $\Delta S = 1$. Revenons maintenant sur l'approximation que nous avons faite pour l'opérateur de transition optique de l'Eq. (53); nous avons, en l'écrivant, considéré que L et S sont de bons nombres quantiques, ce qui implique que la transition optique n'autorise que $\Delta \ell = \pm 1$ et $\Delta s = 0$ comme nous l'avons montré au chapitre précédent. En conséquence, dans les limites de notre modèle, les excitations que nous pouvons simuler sont des excitations bi-triplons. La figure 30 montre une comparaison entre expérience et théorie. Il est clair que le RIXS permet de suivre la dispersion bi-triplet dans la zone de Brillouin.

Remarquons toutefois que le RIXS au seuil L du cuivre n'est pas limité à l'étude d'excitations $\Delta s = 0$. En effet, comme il a été observé par Ament, Braicovich *et al.* [97, 98], si le couplage spin-orbite est négligeable dans les sous-couches $3d$, l'électron promu dans la bande de Hubbard provient des niveaux $2p$ pour lesquels le couplage spin-orbite est relativement important. Le bon nombre quantique à considérer serait donc J , l'électron de cœur pouvant transférer une partie de son moment angulaire total lors des transitions, il est possible d'arriver à un état final ayant $\Delta s \neq 0$ par rapport à l'état fondamental de départ.

11.4 CONCLUSION DU CHAPITRE

Nous avons montré que les excitations élémentaires mettant en jeu les degrés de libertés primordiaux (spin, orbitale, charge) pour les systèmes fortement corrélés peuvent être étudiées par RIXS. Pour ce qui concerne les excitations magnétiques, le RIXS se révèle être

complémentaire aux techniques plus conventionnelles comme l'INS et a la possibilité de sonder des excitations à différents Δs en utilisant le couplage spin-orbite.

Les excitations orbitales, accessibles à peu de techniques expérimentales, peuvent également être étudiées. L'interprétation des spectres dans ce cas peut être effectuée à l'aide de modèles effectifs, dans l'esprit de ce qui est fait pour la diffusion Raman magnétique, mais dans l'espace des orbitales. Ainsi, une formulation théorique perturbative pour donner un opérateur de diffusion effectif dans la limite d'un temps de vie ultra-court du trou de cœur a été développée par Forte *et al.* [99], suivie d'une observation expérimentale récente [100].

En ce qui concerne les excitations de charge, et en particulier les excitations type ZRS jouant un rôle prépondérant dans la physique des hauts- T_C , l'interprétation des spectres demeure plus délicate. En effet, une formulation sous-forme d'opérateur effectif, qui autoriserait un traitement analytique, n'a pas encore aboutie. Il faudrait sans doute pour cela passer à une formulation plus simple que celle d'un modèle multi-bandes, mais qu'advviendrait-il alors des excitations ZRS et $d^{10}\underline{L}$?

Quatrième partie

EVOLUTION TEMPORELLE – CONCLUSION GÉNÉRALE

12.1 INTÉRÊT GÉNÉRAL ET COMPLÉMENTARITÉ

Les parties précédentes ont été l’occasion de présenter des techniques spectroscopiques de diffusion de la lumière afin d’obtenir des informations sur les propriétés électroniques statiques des solides. Nous avons vu que l’un des intérêts d’utiliser des photons pour sonder la matière réside principalement dans le fait que tous les degrés de libertés électroniques (charge, spin, orbitale) peuvent être étudiés. Une fois les caractéristiques électroniques et leurs excitations déterminées, il est pertinent de s’interroger sur leur évolution dynamique lorsque le matériau est soumis à des perturbations extérieures. Au cours des dernières décennies, les techniques pompe-sonde utilisant par exemple l’effet Kerr magnéto-optique (Magneto-Optic Kerr Effect (**MOKE**)) se sont développées avec l’amélioration des lasers femtosecondes [101]. Le système est, à la fois excité par voie optique (pompe), et caractérisé par un autre faisceau provenant de la même source (sonde), dont la polarisation est déviée en fonction de l’aimantation de l’échantillon. La possibilité d’avoir des taux de répétition élevés du laser permet le suivi de l’expérience au cours du temps par stroboscopie.

Pour ce qui concerne l’évolution temporelle des métaux ferromagnétiques, pour lesquels l’industrie des disques durs porte un intérêt particulier, ce type de technique se révèle tout à fait pertinent et a permis de montrer la désaimantation ultra-rapide de films métalliques en utilisant des longueurs d’ondes visibles [102, 103]. Jusqu’à présent, les interprétations de ces expériences se basent essentiellement sur des modèles thermodynamiques, l’évolution temporelle à l’échelle atomique et les mécanismes fondamentaux sous-jacents n’étant que peu ou pas abordés. Ce n’est que plus récemment que les transitions entre différents ordres magnétiques dans des oxydes corrélés ont été observées en utilisant de la diffraction de rayons X résonants couplée à un laser femtoseconde [104].

Avec de nouvelles sources de lumière du type laser à électron libre, permettant d’avoir accès à des rayonnements X cohérents à la fois spatialement et temporellement, nous pouvons imaginer que les futures expériences résolues en temps vont prendre davantage d’essor. Par exemple, il est tout à fait envisageable de refaire l’expérience de désaimantation de films minces avec ce type de sources, les principaux avantages étant que la réponse sera non seulement résolue en temps, mais aussi en k et *element specific*.

Nous voyons donc que les savoirs développés dans les parties précédentes de ce rapport jettent les bases pour l’étude future d’expériences pompe-sonde permettant la résolution temporelle d’excitations au sein des solides. Pour avoir une appréhension de la physique à l’échelle atomique, il nous faut cependant maîtriser une approche systématique de la physique hors-équilibre. En effet, l’invariance par translation du système dans le temps, soumis à des excitations lumineuses, est *a priori* brisée. Le formalisme de Schwinger-Keldysh permettant de calculer de fonctions de Green hors-équilibre et les observables qui en découlent afin d’avoir accès à la dynamique de l’échantillon [105, 106, 107].

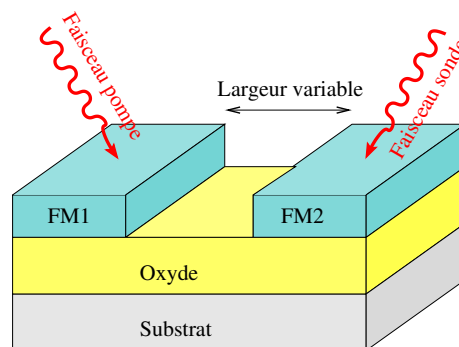


FIGURE 31 – Schéma de principe de l'échantillon et du dispositif.

12.2 PROJET ENVISAGÉ : DESCRIPTION DES ENJEUX ET TECHNIQUES

Depuis quelques décennies, les dispositifs de stockages magnétiques sont au cœur de nos vies modernes et deux grands axes de développement de la recherche appliquée ont émergé : la miniaturisation des dispositifs et le contrôle pour un accès plus rapide. D'un point de vue fondamental, ces deux voies touchent à divers domaines de la physique des solides tels que par exemple le nanomagnétisme, l'interaction lumière-matière, la spinttronique. L'un des efforts à long terme de ces champs d'investigations vise en particulier à améliorer la transmission d'informations magnétiques sur des échelles de temps courtes et sans dissiper trop d'énergie comme le ferait un courant de charge. Aussi, pour atteindre ce but, il faut avant tout comprendre les mécanismes physiques liés au transport de l'information dans les solides en général et les matériaux magnétiques multi-couches, utilisés dans le domaine du stockage de l'information, en particulier.

Dans ce contexte, une étude systématique des multi-couches s'impose à nos yeux : utiliser les techniques magnéto-optiques pompe-sonde pour déterminer les degrés de libertés les plus pertinents afin d'améliorer le transport dans ces structures. Le but étant l'appréhension des mécanismes au niveau fondamental, nous proposons dans un premier temps d'étudier des échantillons tri-couches ayant une structure typique : FM1/oxyde/FM2, où FM1 et FM2 sont des matériaux ferromagnétiques et l'oxyde pouvant être différents oxydes de métaux de transition chacun ayant des propriétés différentes (par exemple conducteur ou isolant, ferro- ou antiferromagnétique). L'expérience que nous proposons (figure 31) est alors de venir perturber l'aimantation de la couche FM1 avec un faisceau pompe et de sonder simultanément la couche FM2 avec le faisceau sonde ; il est alors possible de déterminer l'évolution temporelle de l'aimantation de FM2 ainsi que la vitesse de propagation dans la couche d'oxyde.

Ce projet d'étude a déjà été discuté avec des collaborateurs expérimentateurs spécialistes de la croissance des structures multi-couches (GEMaC, Versailles) et de spectroscopie ultra-rapide (Laboratoire Charles Coulomb, Montpellier). Aussi, nous avons déjà cerné les différents oxydes intéressants pour ces investigations : le grenat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{15}$ (YIG), la manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO), et une orthoferrite YFeO_3 (YFO). Ces choix nous permettront de tester la pertinence des différents degrés de liberté de façon quasi-systématique.

YIG est un isolant ferrimagnétique bien caractérisé qui peut servir de référence pour les expériences et où seules les ondes de spins pourront transmettre l'information. En effet, la dispersion de magnon dans le YIG est connue et peut être étudiée par un modèle effectif

de Heisenberg avec une compétition entre trois couplages : échange, dipolaire et Zeeman [108, 109]. YFO, quant à lui, est un isolant antiferromagnétique avec une fréquence de magnon beaucoup plus élevée. Pour ce qui concerne LSMO, son diagramme de phases est très riche et relativement bien connu depuis 1996 [110]. Il comporte plusieurs transitions : métal-isolant, mises en ordres magnétiques ou orbitales concomitantes prouvant le couplage entre spin, charge et orbitale dans ce composé [13]. Dans la phase qui nous intéresse ($x = 1/3$) pour des films minces, il s'agit d'un métal ferromagnétique pour lequel les degrés de liberté de charge et de spin pourront jouer un rôle dans le transport.

Comprendre les différentes étapes et les mécanismes physiques associés pour transmettre une excitation de FM1 vers FM2 fait appel à l'ensemble des thématiques abordées dans les premières parties de ce rapport : le couplage magnon-photon créant (détectant) l'excitation magnétique au sein de la couche FM1 (FM2), ainsi que le formalisme et la modélisation d'oxydes de métaux de transition. Mais il nous faut également décrire la dynamique, en particulier dans la couche d'oxyde. Cela fait appel à de nouvelles compétences dont le formalisme de Schwinger-Keldysh fait partie.

12.3 FORMALISME ET APERÇU THÉORIQUE

Les bases de notre problème étant posées, essayons maintenant d'envisager plus en détails les calculs qu'il nous faudra mener pour comprendre la dynamique au sein de la couche intermédiaire d'oxyde.

Prenons dans un premier temps un cas très simple où la couche intermédiaire est un métal non-magnétique. Aux deux interfaces FM1/métal et métal/FM2 de la figure 31 les électrons de conduction de la couche métallique sont polarisés par les couches ferromagnétiques avec un couplage que nous notons de façon formelle I_i , où i est un indice de site (les interfaces étant situées en $i = 0$ ou $i = L$). Un modèle simple pour décrire la physique dans la couche est donné par exemple par

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=0,L} I_i \mathbf{M}_i(t) \cdot \mathbf{s}_i + w \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \text{H.c.} \right). \quad (54)$$

où \mathbf{s}_i représente le spin d'un électron à l'interface i , et w l'intégrale de saut dans la couche intermédiaire. Il faut noter que les aimantations $\mathbf{M}_i(t)$ des couches FM1 et FM2 dépendent du temps. En réalité, en fonction du matériau étudié pour la couche intermédiaire, il nous faut adapter le modèle de l'Eq. (54). Par exemple, pour le YIG nous pouvons penser à un modèle d'Heisenberg effectif avec échange entre proches voisins et une interaction dipolaire longue portée ; pour LSMO, un modèle à la " $t - J$ " tirée d'une formulation effective de type Kugel-Khomskii [111] est sans doute plus appropriée.

Notre objectif principal étant de déterminer quel degré de liberté est le plus important pour transmettre l'information dans la couche intermédiaire, nous pouvons décomposer les opérateurs fermioniques dans une représentation de particules esclaves donnant alors un canal pour le spin et un canal pour la charge [112]

$$c_{i,\sigma} = f_i b_{i,\sigma}^\dagger, \quad c_{i,\sigma}^\dagger = f_i^\dagger b_{i,\sigma}. \quad (55)$$

Les opérateurs f et f^\dagger sont les fermions portant la charge alors que b et b^\dagger sont des bosons portant le spin. A partir de cette formulation il est alors possible d'écrire, en prenant en compte les contraintes pour la charge, la fonction de partition. L'intégration sur le degré

de liberté lié à la charge conduit à l'écriture d'une action effective en terme d'opérateurs bosoniques (β, β^\dagger) qui sont les opérateurs (b, b^\dagger) habillés de leur interaction avec les fermions (f, f^\dagger) ainsi que les opérateurs de magnon (a, a^\dagger) à l'interface.

Au sein de la couche d'oxyde, le Hamiltonien peut alors être décomposé formellement en une partie indépendante du temps et une perturbation explicitement dépendante du temps

$$\mathcal{H}(t) = H + H'(t), \quad \text{avec} \quad H'(t) = 0, \quad t < t_0. \quad (56)$$

De façon générale, l'évaluation d'une observable physique peut alors être effectuée en définissant la fonction de Green hors-équilibre pour des opérateurs $\hat{\Psi}$ représentant les particules

$$G(12) \equiv -\frac{i}{\hbar} \left\langle \hat{T}_C \left\{ \hat{\Psi}(1) \hat{\Psi}^\dagger(2) \right\} \right\rangle = -\frac{i}{\hbar} \left[\theta_C(1,2) \left\langle \hat{\Psi}(1) \hat{\Psi}^\dagger(2) \right\rangle \mp \theta_C(2,1) \left\langle \hat{\Psi}^\dagger(2) \hat{\Psi}(1) \right\rangle \right], \quad (57)$$

θ_C étant la fonction de Heaviside, le signe “−” est valable pour des particules $\hat{\Psi}$ bosoniques, le signe “+” pour des fermions. Nous avons utilisé la notation compacte pour noter les points spatio-temporels $1 = (r_1, t_1, \sigma_1)$ et $2 = (r_2, t_2, \sigma_2)$. Il faut également mentionner que l'évaluation de la fonction de Green de l'Eq. (57) se fait le long d'un contour temporel particulier dit *contour de Schwinger-Keldysh*.

En effet, dans le cas standard d'un problème à N-corps à l'équilibre, la fonction de Green et les observables physiques associées sont calculées en supposant que la matrice S peut être écrite comme une intégrale ordonnée dans le temps entre un état initial $t_0 = -\infty$ et un état final $t_f = +\infty$, la perturbation temporelle au Hamiltonien $H'(t)$ étant allumée adiabatiquement à l'instant $t = 0$. Une des conséquences de l'équilibre induit que l'état fondamental de départ $|\Phi(t = -\infty)\rangle$ est identique (à une phase près) à l'état d'arrivée $|\Phi(t = +\infty)\rangle$. Ceci signifie simplement que le système a le temps de relaxer vers son état d'équilibre. Hors-équilibre ce n'est plus le cas, et il n'existe plus de relation simple entre $|\Phi(t = -\infty)\rangle$ et $|\Phi(t = +\infty)\rangle$. L'état $|\Phi(t = +\infty)\rangle$ devient maintenant un inconnu, il en résulte que l'intégration de la matrice S ne peut plus être réalisée comme avant.

Pour éviter d'avoir à utiliser dans l'intégration un état asymptotique dans le futur, il faut changer le contour d'intégration et “remonter” le temps à l'instant $-\infty$: c'est le contour de Schwinger-Keldysh.

Le long de ce contour, nous pouvons alors définir les fonctions de Green suivantes

$$G^<(12) = \pm \frac{i}{\hbar} \left\langle \hat{T}_C \left\{ \hat{\Psi}^\dagger(2) \hat{\Psi}(1) \right\} \right\rangle \quad (58)$$

$$G^>(12) = \mp \frac{i}{\hbar} \left\langle \hat{T}_C \left\{ \hat{\Psi}(1) \hat{\Psi}^\dagger(2) \right\} \right\rangle$$

qui sont directement liées aux observables physiques ; par exemple pour un opérateur à une particule comme

$$\hat{O}(t) = \int d\mathbf{r} \, \mathcal{O}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma, \sigma'} \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, t, \sigma) \mathcal{O}_{\sigma, \sigma'}(\mathbf{r}, t) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, t, \sigma')$$

sa valeur moyenne est donnée par $\langle \mathcal{O}(\mathbf{r}, t) \rangle = \mp \lim_{(r', t') \rightarrow (r, t)} \text{Tr} [\mathcal{O}(\mathbf{r}, t) G^<(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')]$. Aussi, la densité de particules s'écrit

$$n(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_{\sigma} \langle \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, t, \sigma) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, t, \sigma) \rangle = \mp \lim_{(r', t') \rightarrow (r, t)} i\hbar \sum_{\sigma} G^{<}(\mathbf{r}, t, \sigma; \mathbf{r}', t', \sigma). \quad (59)$$

Dans ce formalisme, nous voyons que cette dernière équation, avec le signe “+” du bas pour les bosons peut être utilisée pour évaluer la densité de magnons. Des expressions similaires à l’Eq. (59) peuvent être utilisées pour calculer des courants grâce aux fonctions de Green définies en Eq. (58). Le découplage en particules esclaves donné par l’Eq. (55) nous permet alors de calculer des courants séparés pour les canaux spin et charge, il est donc possible, par exemple, de déterminer si un pur courant de spin existe au sein de la couche d’oxyde considéré et quelle peut être sa pertinence dans le transport de l’information magnétique.

12.4 CONCLUSION DU CHAPITRE

Le projet décrit dans les paragraphes ci-dessus a déjà été mûri et les contacts pour sa réalisation sont également bien établis. La problématique, concernant la dynamique d’une excitation dans les structures multi-couches formées d’oxyde de métaux de transition est relativement bien cernée. Si l’intérêt du point de vue des applications est relativement direct, il n’en demeure pas moins que bien des aspects de physique fondamentale doivent être éclaircis pour pouvoir définir les ingrédients nécessaires à une bonne transmission de l’information dans les multi-couches. En ce sens, nous proposons d’aborder le problème par le biais de systèmes simples (tri-couches) pouvant faire ressortir le rôle des degrés de libertés essentiels au phénomène de transport.

Notre approche théorique sera basée sur l’étude de modèles bien établis et courants dans le domaine des fermions fortement corrélés. La liaison avec les expériences se fera grâce à un couplage de ces modèles avec les photons ; couplage que nous avons présenté dans les premières parties de l’introduction et celles dédiées aux spectroscopies Raman et RIXS. En ce sens, l’interprétation de l’évolution temporelle des systèmes de fermions par voie optique est une extension naturelle et logique des études que nous avons pu mener jusque là. Cette ouverture vers une nouvelle thématique utilisant un savoir-faire déjà acquis tout en visant la réappropriation du formalisme de la dynamique hors-équilibre se prête particulièrement à l’encadrement d’un doctorant. En effet, des travaux théoriques récents étudiant la dynamique à travers le formalisme de Schwinger-Keldysh pour de modèles usuels, Hubbard-Holstein [113] et Falicov-Kimball [114], ont déjà démontré les succès de cette méthode pour les systèmes de fermions corrélés.

D’autre part, au vu des développements expérimentaux récents, que ce soit au niveau des dispositifs compacts du type pompe-sonde, ou des grands instruments comme les lasers à électron libre, de plus en plus d’études hors-équilibre vont voir le jour. Il sera alors nécessaire d’en maîtriser l’interprétation.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

13.1 POUR RÉSUMER

Les solides pouvant être décrits comme des systèmes fermioniques fortement corrélés, tout comme le couplage lumière-matière, ont fait l'objet depuis plusieurs décennies d'intenses études. Il était donc normal que la première partie rappelle certains résultats bien connus de ces domaines, qui peuvent être trouvés dans des publications classiques : comme les références [7, 8] pour le couplage d'un hamiltonien général à la lumière et la diffusion élastique, ou le livre de Patrik Fazekas [13] et les articles GKA [20, 21, 22] présentant les systèmes corrélés, pour aboutir à la substitution de Peierls utilisée dans le cadre d'une formulation d'opérateur de diffusion effectif [26, 115].

Ces bases posées, nous avons vu au cours de ce mémoire, que l'interaction lumière-matière peut être considérée comme un outil permettant la caractérisation des propriétés électroniques des solides. En effet, l'intérêt majeur d'utiliser les photons comme sonde réside dans le fait que ceux-ci se couplent à la charge, ce qui permet, grâce à des formulations effectives, de déduire des informations pertinentes pour d'autres degrés de libertés tels que le spin ou l'orbitale.

Nous avons donc montré, pour ce qui concerne le spin, que les excitations magnétiques exotiques (au sens large) peuvent être étudiées par spectroscopies Raman ou RIXS et qu'il est possible de tirer avantage de la résonance ou de la polarisation pour faciliter l'interprétation des spectres.

Plusieurs sujets d'études, concernant le magnétisme, ont été présentés :

- Le magnétisme frustré du modèle de Heisenberg sur réseau triangulaire anisotrope, où nous avons vu que la signature de la frustration se traduisait dans le spectre Raman par un amollissement du pic bi-magnon [32]. Ceci s'interprète à la lumière des résultats d'ondes de spins [48, 49, 52] ou de développements en séries [46].
- La mise en ordre quadrupolaire dans des modèles de spins $S = 1$ avec échange bilinéaire-biquadratique, pour lesquels l'observable $\langle S^{\alpha} \rangle$ est non-pertinente, demeure difficilement caractérisable par diffusion de neutrons, mais nous avons montré que l'accès à $\langle (S^{\alpha})^2 \rangle$ peut être autorisé par diffusion Raman [33]. Il est alors possible, en utilisant la résonance et la polarisation de la lumière, de démêler excitations magnétiques et quadrupolaires.
- Nous avons également évoqué la possibilité d'étudier la densité d'états bi-magnon sur l'ensemble de la zone de Brillouin en utilisant des rayons X [71] comme source de lumière plutôt que de la lumière visible dont le vecteur d'onde associé ne permet que l'investigation du point Γ .
- Un cas particulier d'étude d'excitations magnétiques à travers l'espace réciproque a été présenté pour le cas d'échelles magnétiques. Des excitations bi-triplon ont pu être détectées par RIXS au seuil d'absorption L du cuivre dans $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [93] concordant avec notre interprétation sur la base de diagonalisations et avec les prédictions théoriques précédentes concernant ces triplets dispersifs [95, 96].

Les degrés de libertés de charge et d'orbitale ont, quant à eux, été étudiés exclusivement grâce à la diffusion inélastique de rayons X résonants.

- Il était en premier lieu important de revenir sur les fondements des spectroscopie d'absorption X et RIXS et de montrer qu'une approche numérique basée sur l'équation de Dirac [78] permet d'interpréter les pics provenant d'excitations locales telles que les excitations multiplets.
- Les excitations multi-sites de charge (type ZRS) ou d'orbitales dans les cuprates ont été prises en compte grâce à des hamiltoniens de Hubbard multi-bandes [85, 91].

L'ensemble des travaux évoqués ci-dessus ont donc déjà fait l'objet de publications. Nous mentionnons également, dans la dernière partie, une extension naturelle de ces études ; celle-ci concerne les aspects de dynamique résolue en temps dans des structures multicouches. Il s'agit là de développer le formalisme de Schwinger-Keldysh [105, 106] tout en utilisant le savoir-faire acquis dans le domaine des systèmes de fermions corrélés pour étudier les mécanismes liés à la propagation d'informations magnétiques dans différents matériaux.

13.2 ASPECTS À DÉVELOPPER

La présentation des quelques travaux réalisés dans le cadre de la diffusion de la lumière laisse entrevoir trois axes majeurs qui peuvent être développés. Nous évoquons brièvement ci-dessous les pistes que nous pourrions envisager dans chaque cas, étant entendu que l'évolution centrale de nos travaux va toucher essentiellement à l'étude de phénomènes dynamiques résolus en temps dans des systèmes nanostructurés étudiés par technique pompe-sonde.

Formulations effectives pour les excitations de type ZRS

L'une des briques fondamentales pour comprendre la physique dans les cuprates supraconducteurs est le singulet de Zhang-Rice (ZRS) que nous avons évoqué dans la partie consacrée à la diffusion inélastique de rayons X résonants au seuil K du cuivre. Nous avons montré, dans les sections 11.1 et 11.2, que le RIXS est une technique expérimentale tout à fait adaptée à la détection des ZRS et qu'il est possible de suivre leur dispersion à travers la zone de Brillouin. Le fait est également expérimentalement établi ; cependant, notre approche, basée sur des calculs de diagonalisations exactes du modèle de Hubbard multi-bandes, est limitée en taille et donc en résolution dans l'espace k .

Il serait donc souhaitable de développer un opérateur de diffusion effectif permettant de s'affranchir d'avoir à étudier les états intermédiaires dans leur ensemble. Du point de vue numérique, l'avantage majeur d'un tel opérateur réside principalement dans le fait que des calculs du type fraction continue basés sur des algorithmes à la Lanczos sont utilisables et permettent d'atteindre de plus grandes tailles. Du point de vue analytique, des développements centrés autour d'un tel opérateur de diffusion sont également envisageables mais relativement limités. En effet, le hamiltonien multi-bandes décrivant ces composés demeure relativement complexe et les paramètres (intégrales de sauts, énergie de transfert de charge et répulsion coulombienne) ne permettent *a priori* aucun traitement perturbatif.

Excitations locales et dispersives

Dans le chapitre 10, et plus précisément à la section 10.3, nous avons montré comment le RIXS, notamment aux seuils L et M des métaux de transition, permet la détection de multiplets atomiques. Il s'agit bien sûr d'excitations localisées qui, si elles peuvent renseigner sur la structure cristallographique locale ou l'occupation orbitale, ne sont généralement pas essentielles à la compréhension des phénomènes physiques et des excitations basses énergies dans les systèmes étudiés. Cependant, les spectres RIXS étant généralement “touffus” il est important de pouvoir attribuer ces excitations aux pics correspondants afin de pouvoir se concentrer sur l'interprétation des pics restants. Nous avons donc développé un code (MultiX) qui permet de simuler les excitations multiplets dans les spectres RIXS en prenant en compte naturellement le couplage spin-orbite et le champ cristallin ; par essence, ces simulations sont réalisées en ne considérant que le site où le photon X est absorbé ou émis.

Cependant, ces excitations peuvent éventuellement se coupler à des modes dispersifs, comme par exemple des *orbitons* (excitation orbitale sur plusieurs sites). Nous voyons dès lors qu'il devient nécessaire, sur le long terme, de pouvoir relier les états propres, à un seul site, issus du code MultiX à une approche multi-sites afin de pouvoir étudier les excitations collectives qui vont émerger et disperser dans la zone de Brillouin.

Résolution temporelle

Un projet impliquant des expériences pompe-sonde avec mesures magnéto-optiques a été abordé au chapitre 12, nous avons détaillé nos objectifs : déterminer le matériau le plus adapté pour transporter une information magnétique dans une nanostructure multicouches, et donc les mécanismes microscopiques sous-jacents les plus performants. Pour cela, il nous faudra appliquer le formalisme de Schwinger-Keldysh à des modèles de fermions corrélés pertinents pour les matériaux concernés.

En outre, un sujet connexe va se développer ; en effet, les développements expérimentaux récents, faisant intervenir des sources de lumière du type lasers à électrons libres (FEL) ou basées sur des générations d'harmoniques d'ordres élevées, vont permettre d'effectuer des expériences de RIXS résolues en temps. Les techniques et le savoir-faire que nous avons détaillés dans ce mémoire concernant la diffusion inélastique de lumière, alliés à l'approche Schwinger-Keldysh pour étudier les phénomènes hors-équilibre vont permettre de pouvoir interpréter les mesures expérimentales à venir dans ce domaine.

Il faut cependant rester prudent : pour l'instant, la plupart des études théoriques concernant la dynamique hors-équilibre discrétisent le temps le long du contour de Keldysh afin d'effectuer un ensemble de multiplications matricielles numériquement. Le traitement numérique qui en résulte demeure lourd, même pour des modèles relativement simples comme Fallicov-Kimball, il est donc essentiel de pouvoir re-formuler le problème sous forme d'hamiltonien effectif afin de limiter la taille des matrices, ou éventuellement de pouvoir traiter la propagation temporelle analytiquement.

D'autre part, il ne faut pas oublier que le formalisme de Schwinger-Keldysh ou des fonctions de Green hors-équilibre permet l'investigation de nombre de problèmes en physique de la matière condensée, et ne se limite pas uniquement aux systèmes fortement corrélés. A titre d'exemple, on peut mentionner que ces approches ont permis de simu-

ler avec un certain succès les propriétés électroniques de cellules solaires nanostructurées [116, 117]. Cependant, avant de se tourner vers des applications techniques impliquant des technologies complexes basées à la fois sur la physique à l'échelle du nanomètre et les derniers développements de physique des semi-conducteurs, il importe de maîtriser ces outils théoriques dans le cadre de systèmes que nous connaissons bien.

Cinquième partie

APPENDICES

Nous prenons un système décrit par le hamiltonien de Heisenberg sur réseau carré isotrope $\mathcal{H} = J \sum_{(i,j)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, de telle sorte que l'état fondamental classique est décrit par l'ordre de Néel à deux sous-réseaux. L'étude du spectre d'excitations peut se faire par l'approche d'ondes de spins en considérant que S est grand et en quantifiant sa déviation par rapport à l'état de Néel grâce à des bosons.

Les deux sous-réseaux sont représentés par des spins S_A et S_B avec deux types d'opérateurs bosoniques, respectivement, a et b . Ainsi, la transformation de Holstein-Primakoff, à l'ordre le plus bas, est donnée par

$$\begin{aligned} S_A^+ &= \sqrt{2S}a \\ S_A^- &= \sqrt{2S}a^\dagger \\ S_A^z &= S - a^\dagger a \end{aligned} \quad (60)$$

pour les sites appartenant au sous-réseau A , et par

$$\begin{aligned} S_B^+ &= \sqrt{2S}b^\dagger \\ S_B^- &= \sqrt{2S}b \\ S_B^z &= -S + b^\dagger b \end{aligned} \quad (61)$$

pour les sites appartenant au sous-réseau B . Le hamiltonien de départ s'écrit maintenant dans sa forme bosonique

$$\mathcal{H} = -JS^2 + zJS \sum_{\mathbf{k}} \left[a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \gamma_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}}^\dagger) \right] \quad (62)$$

où z est la coordinence et $\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\delta=\pm x, y} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta}$. Le hamiltonien doit être diagonalisé à l'aide d'une transformation de Bogoliubov avec $2u_{\mathbf{k}}^2 - 1 = 2v_{\mathbf{k}}^2 + 1 = 1/\sqrt{1 - \gamma_{\mathbf{k}}^2}$, ce qui nous conduit à la relation de dispersion usuelle pour les magnons

$$\omega_{\mathbf{k}} = 4JS \sqrt{1 - \frac{1}{2} [\cos(k_x) + \cos(k_y)]^2}. \quad (63)$$

A partir de là, si nous souhaitons simuler une expérience d'INS, il nous faut évaluer la quantité suivante

$$S(\mathbf{k}, t) = \langle \mathbf{S}(\mathbf{k}, t) \cdot \mathbf{S}(-\mathbf{k}, 0) \rangle \quad (64)$$

Mais comment peut-on, à partir de cette expression sonder le spectre bi-magnon? Il faut se rappeler que, la transformation de Holstein-Primakoff que nous avons effectuée brise explicitement la symétrie de rotation des spins en choisissant arbitrairement un axe de quantification; il faut donc distinguer deux modes de diffusions pour les neutrons, en fonction de leur polarisation : mode transverse dans le plan (x, y) , ou mode longitudinal dans la direction z . Comme cela a été montré par Canali et Wallin [118], pour la

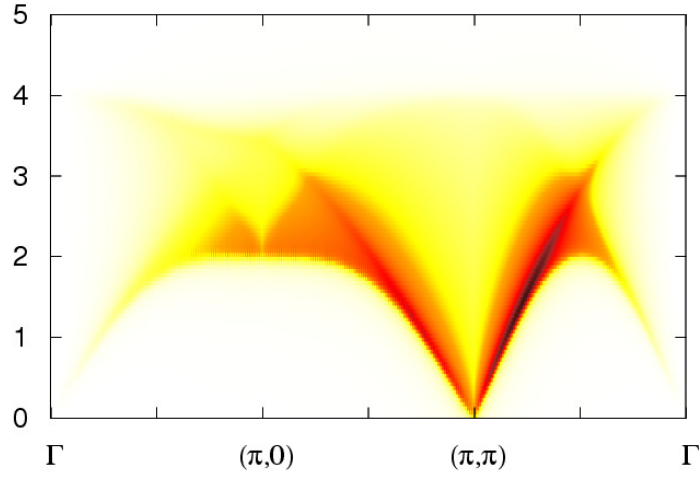


FIGURE 32 – Spectre d'excitation bi-magnon sondé par INS.

composante longitudinale S^{zz} , le processus de diffusion bi-magnon est dominant dans le calcul de la section efficace et peut être écrit en fonction de la densité d'état bi-magnon et d'un facteur qu'il est possible d'exprimer grâce aux paramètres de Bogoliubov u et v entrant dans la diagonalisation du hamiltonien [119]. L'intensité diffusée est alors exprimée comme

$$I_{\text{Neutron}}^{zz}(\mathbf{q}, \Omega) \propto \sum_{\mathbf{k}} f_N^2(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \delta(\Omega - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \quad (65)$$

$$f_N(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = (u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})$$

Cette quantité peut être évaluée et tracée (comme nous l'avons fait pour la densité d'états bi-magnon nue, voir figure 7), nous présentons le résultat de ce calcul dans la figure 32.

Nous remarquons immédiatement que les neutrons sont essentiellement sensibles aux basses énergies, et font ressortir la partie basse de la densité d'état autour du point (π, π) .

ECHANGE BILINÉAIRE-BIQUADRATIQUE - CHAÎNE AKLT

Le monde des chaînes de spins peut se diviser en deux groupes : les chaînes de spins semi-entiers et les chaînes de spins entiers.

Si nous regardons la chaîne d'Heisenberg de spins $S = 1/2$, il s'agit d'un des rares cas où le modèle de Heisenberg est exactement soluble par Ansatz de Bethe [120] : nous trouvons alors un continuum d'excitations (appelées *spinons*) qui a la propriété d'être non gappé. Si cette chaîne est alors couplée au réseau, nous avons une transition dite spin-Peierls où la symétrie de translation est brisée en formant un singulet de spin un lien sur deux. L'état fondamental est donc du type VBS et la chaîne est alors gappée (voir figure 33).

Une chaîne de spins $S = 1$ peut être vue comme deux chaînes de spins $1/2$ couplées, dans ces conditions, il est également possible de former un état VBS, mais sans toutefois briser la symétrie de translation, comme indiqué dans le bas de la figure 33. Partant de cette hypothèse, Affleck, Kennedy, Lieb et Tasaki (AKLT) se sont demandés s'il était possible de construire un hamiltonien de telle sorte que l'état VBS décrit ci-dessus soit le fondamental.

Il suffit de constater que pour deux sites, nous avons un spin total qui peut être $S = 0, 1$ ou 2 , et donc de construire le projecteur sur l'état $S = 2$:

$$\mathcal{P}_2(\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{i+1}) = \frac{1}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}) + \frac{1}{6}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})^2 + \frac{1}{3}.$$

Comme le projecteur est défini positif, nous trouvons ainsi, que l'un des états fondamentaux du hamiltonien

$$\mathcal{H}_{\text{AKLT}} = \sum_i \mathcal{P}_2(\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{i+1}),$$

est bien l'état VBS que nous proposons puisqu'il est état propre d'énergie 0.

Notons qu'il est possible de généraliser le hamiltonien AKLT en écrivant

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\cos \theta (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}) + \sin \theta (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})^2 \right],$$

et d'étudier de façon systématique ce modèle dans lequel l'échange biquadratique rentre en compétition avec l'échange d'Heisenberg.

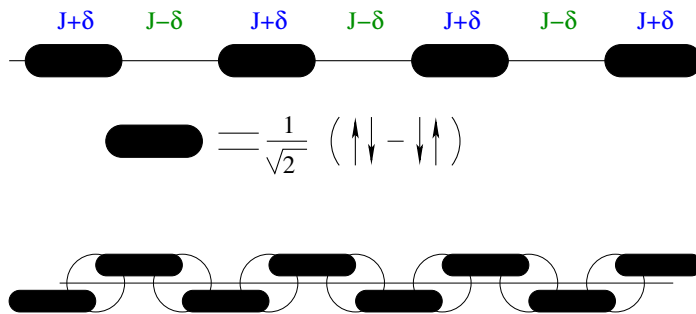


FIGURE 33 – Chaînes de spins $S = 1/2$ dimerisée et chaîne de spins $S = 1$

EQUATION DE DIRAC

La première étape pour calculer une structure de multiplet atomique consiste à avoir accès aux fonctions d'ondes et énergies propres issues de l'équation de Dirac. Nous montrons ici comment les obtenir.

C.1 DÉRIVATION DES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES COUPLÉES

Formellement, l'équation de Dirac peut être écrite comme suit

$$\mathcal{H}_D \Psi = \epsilon \Psi \quad (66)$$

$$\mathcal{H}_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V(r) \text{ avec } \boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} ; \beta = \begin{pmatrix} 1_2 & 0 \\ 0 & -1_2 \end{pmatrix} \quad (67)$$

où les opérateurs $\boldsymbol{\sigma}$ sont les matrices de Pauli. Les fonctions propres peuvent alors être exprimées comme des combinaisons de bi-spineurs

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g(\epsilon, r) \chi_\kappa^{j_z}(\theta, \phi) \\ i f(\epsilon, r) \chi_{-\kappa}^{j_z}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (68)$$

$\chi_\kappa^{j_z}$ étant les harmoniques sphériques de spin pouvant être données sous la forme

$$\chi_\kappa^{j_z}(\theta, \phi) = \sum_{s=\pm 1/2} \underbrace{\langle l \kappa 1/2 | j_z - s s \rangle}_{= \text{Clebsch-Gordan}} Y_l^{j_z-s}(\theta, \phi) \underbrace{\Phi_s}_{= \text{spineur}}. \quad (69)$$

Où nous avons introduit le nombre quantique relativiste κ tel que

$$\kappa = \begin{cases} \ell & , \quad j = \ell - 1/2 \\ -\ell - 1 & , \quad j = \ell + 1/2 \end{cases} ; \text{ avec } j_z = -j, -j+1, \dots, j. \quad (70)$$

ainsi, l'équation de Dirac sous forme matricielle donne

$$c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \begin{pmatrix} \psi_B \\ \psi_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon - V - mc^2 & 0 \\ 0 & \epsilon - V + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} \quad (71)$$

Il peut être montré que l'opérateur $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$ peut s'écrire en fonction de l'opérateur différentiel radial et du moment angulaire

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{r} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{x}}{r} \left(-i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \right). \quad (72)$$

De plus, en remarquant que l'opérateur $\frac{\sigma \cdot \mathbf{x}}{r}$ n'agit que sur la composante angulaire de la fonction d'onde, nous arrivons aux égalités suivantes

$$\left\{ \begin{array}{l} K\psi_{A,B} = \beta(\sigma \cdot \mathbf{L} + \hbar)\psi_{A,B} = -\hbar\kappa\psi_{A,B} \\ \frac{\sigma \cdot \mathbf{x}}{r}\chi_{\kappa}^{j_z} = -\chi_{-\kappa}^{j_z} \\ \frac{\sigma \cdot \mathbf{x}}{r}\chi_{-\kappa}^{j_z} = -\chi_{\kappa}^{j_z} \end{array} \right. \quad (73)$$

qui donnent, en les utilisant dans l'Eq. (71)

$$\frac{c\sigma \cdot \mathbf{x}}{r^2} \begin{pmatrix} \left[-i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} + i\sigma \cdot \mathbf{L} \right] if\chi_{-\kappa}^{j_z} \\ \left[-i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} + i\sigma \cdot \mathbf{L} \right] g\chi_{+\kappa}^{j_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon - V - mc^2 & 0 \\ 0 & \epsilon - V + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} \quad (74)$$

Les résultats de l'Eq.(73) peuvent donc être simplifiés

$$\frac{c}{r} \begin{pmatrix} \left[i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} - i(\kappa - 1)\hbar \right] if\chi_{\kappa}^{j_z} \\ \left[i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} + i(\kappa + 1)\hbar \right] g\chi_{-\kappa}^{j_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\epsilon - V - mc^2)g & 0 \\ 0 & (\epsilon - V + mc^2)f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{\kappa}^{j_z} \\ i\chi_{-\kappa}^{j_z} \end{pmatrix} \quad (75)$$

En prenant $\hbar = 1$, nous obtenons alors les équations différentielles couplées usuelles pour les composantes majeures et mineures

$$g'_{\kappa} = -\frac{\kappa+1}{r}g_{\kappa} + \frac{1}{c}(\epsilon - V + mc^2)f_{\kappa} \quad (76)$$

$$f'_{\kappa} = \frac{\kappa-1}{r}f_{\kappa} - \frac{1}{c}(\epsilon - V - mc^2)g_{\kappa}$$

Ces deux dernières équations peuvent être mises sous une forme plus élégante et plus facile à traiter numériquement en effectuant le changement de variables

$$G_{\kappa}(r) \equiv rg_{\kappa}(r) \quad ; \quad F_{\kappa}(r) \equiv rf_{\kappa}(r) \quad ; \quad E = \epsilon - mc^2. \quad (77)$$

Ainsi, l'Eq. (76) s'écrit

$$\frac{d}{dr}G_{\kappa} = -\frac{\kappa}{r}G_{\kappa} + \left(\frac{E-V(r)}{c^2} + 1 \right) F_{\kappa} \quad (78)$$

$$\frac{d}{dr}F_{\kappa} = \frac{\kappa}{r}F_{\kappa} - (E - V(r)) G_{\kappa}$$

C'est sous cette forme que l'équation de Dirac est résolue dans le code. Un exemple est donné en figure 34 où nous avons représenté la composante majeure de la partie radiale des fonctions d'ondes s et p du silicium.

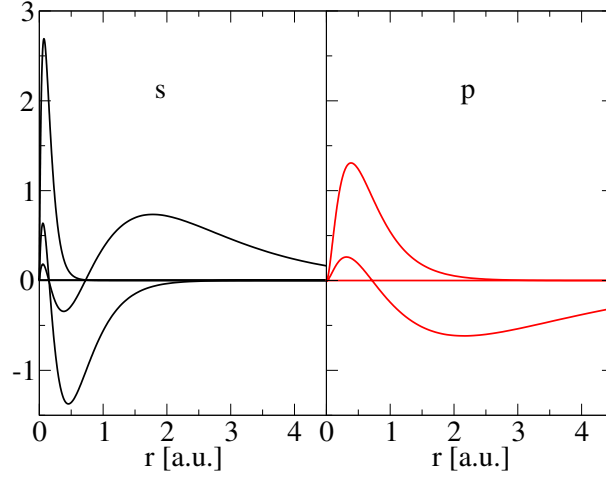


FIGURE 34 – Composante majeure $g_\kappa(r)$ de la partie radiale des fonctions d'ondes s et p de Si ($Z = 14$), r est en unité atomique. Le nombre de nœuds est lié au nombre quantique principal n .

C.2 COMPORTEMENT À L'ORIGINE

Nous analysons ici le comportement de la partie radiale à l'origine. L'étude de ce cas est plus aisée en effectuant le changement de variable $r = e^\lambda$, de telle sorte que l'Eq. (76) se mette sous la forme

$$\begin{cases} \frac{dg}{d\lambda} = -(\kappa + 1)g + \frac{e^\lambda}{c}(\epsilon - V(\lambda) + mc^2)f \\ \frac{df}{d\lambda} = (\kappa - 1)f - \frac{e^\lambda}{c}(\epsilon - V(\lambda) - mc^2)g \end{cases} \quad (79)$$

La forme asymptotique s'obtient en faisant $r \rightarrow 0$ donc $\lambda \rightarrow -\infty$. De plus, le potentiel $V(r)$ étant supposé se comporter comme $V(r) \sim 1/r$, nous obtenons

$$e^\lambda(\epsilon - V + mc^2) \rightarrow Z \quad (80)$$

où Z est le nombre de charges du noyau. Ceci nous permet d'écrire l'Eq. (79) comme

$$\begin{cases} \frac{dg}{d\lambda} = -(\kappa + 1)g + \frac{Z}{c}f \\ \frac{df}{d\lambda} = (\kappa - 1)f - \frac{Z}{c}g \end{cases} \quad (81)$$

Par substitution, nous arrivons à une équation différentielle du second ordre pour g

$$\frac{d^2g}{d\lambda^2} + 2\frac{dg}{d\lambda} - (\kappa^2 - 1 - \frac{Z^2}{c^2})g = 0. \quad (82)$$

Les solutions sont donc comme

$$g(r) \sim r^{\sqrt{\kappa^2 - \frac{Z^2}{c^2}} - 1}; \quad f(r) = cg(r) \frac{\sqrt{\kappa^2 - \frac{Z^2}{c^2}} + \kappa}{Z} \quad (83)$$

ce qui donne en terme des fonctions F et G

$$G(r) \sim r^{\sqrt{\kappa^2 - \frac{Z^2}{c^2}}}; F(r) = cG(r) \frac{\sqrt{\kappa^2 - \frac{Z^2}{c^2}} + \kappa}{Z}. \quad (84)$$

De ces deux équations, nous voyons que la stabilité des solutions pour des atomes $Z > 137$ est mise en question à cause de l'argument sous la racine devenant négatif. Ceci est en réalité une conséquence de l'hypothèse d'un noyau vu comme une charge ponctuelle; pour résoudre ce problème il suffit de prendre en compte l'étendue spatiale de la charge pour les noyaux les plus lourds. Dans la pratique, nous ne serons jamais concernés par ce problème en physique de la matière condensée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. BARDEEN : Semiconductor research leading to the point contact transistor. *Nobel lecture*, 1956. URL http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/bardeen-lecture.pdf. (Cité en page 13.)
- [2] W. SHOCKLEY : Transistor technology evokes new physics. *Nobel lecture*, 1956. URL http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/shockley-lecture.pdf. (Cité en page 13.)
- [3] W. H. BRATTAIN : Surface properties of semiconductors. *Nobel lecture*, 1956. URL http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/brattain-lecture.pdf. (Cité en page 13.)
- [4] M. VON LAUE : Concerning the detection of X-ray interferences. *Nobel lecture*, 1915. URL http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1914/laue-lecture.pdf. (Cité en page 13.)
- [5] W. L. BRAGG : The diffraction of X-rays by crystals. *Nobel lecture*, 1915. URL http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/wl-bragg-lecture.pdf. (Cité en page 13.)
- [6] C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAN : A new type of secondary radiation. *Nature (London)*, 121:501, March 1928. URL <http://www.nature.com/nature/journal/v121/n3048/pdf/121501c0.pdf>. (Cité en page 14.)
- [7] M. ALTARELLI : Resonant X-ray Scattering : A Theoretical Introduction. *Lecture Notes : cours de 3eme cycle de physique en Suisse Romande*, 2002. (Cité en pages 19, 21 et 89.)
- [8] M. BLUME : Magnetic scattering of x rays (invited). *Journal of Applied Physics*, 57 (8):3615–3618, 1985. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/57/8/10.1063/1.335023>. (Cité en pages 19 et 89.)
- [9] M. FABRIZIO, M. ALTARELLI et M. BENFATTO : X-ray resonant scattering as a direct probe of orbital ordering in transition-metal oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 80:3400–3403, Apr 1998. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.3400>. (Cité en page 21.)
- [10] M. FABRIZIO, M. ALTARELLI et M. BENFATTO : Erratum : X-ray resonant scattering as a direct probe of orbital ordering in transition-metal oxides [phys. rev. lett. 80, 3400 (1998)]. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4030–4030, Nov 1998. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.4030>. (Cité en page 21.)
- [11] L. PAOLASINI, C. VETTIER, F. de BERGEVIN, F. YAKHOU, D. MANNIX, A. STUNAUT, W. NEUBECK, M. ALTARELLI, M. FABRIZIO, P. A. METCALF et J. M. HONIG : Orbital

- occupancy order in V_2O_3 : Resonant x-ray scattering results. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4719–4722, Jun 1999. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.4719>. (Cité en page 21.)
- [12] U. STAUB, M. GARCIA-FERNANDEZ, Y. BODENTHIN, V. SCAGNOLI, R. A. DE SOUZA, M. GARGANOURAKIS, E. POMJAKUSHINA et K. CONDER : Orbital and magnetic ordering in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ and $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ manganites near half doping studied by resonant soft x-ray powder diffraction. *Phys. Rev. B*, 79:224419, Jun 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.224419>. (Cité en page 21.)
- [13] P. FAZEKAS : Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism. Series : Series in Modern Condensed Matter Physics*, ISBN : <ISBN>9789812386274</ISBN>. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Edited by Patrick Fazekas, vol. 5, 5, 1999. (Cité en pages 25, 85 et 89.)
- [14] A. H. MACDONALD, S. M. GIRVIN et D. YOSHIOKA : t/u expansion for the hubbard model. *Phys. Rev. B*, 37:9753–9756, Jun 1988. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.9753>. (Cité en pages 26 et 45.)
- [15] J.-Y. P. DELANNOY, M. J. P. GINGRAS, P. C. W. HOLDSWORTH et A.-M. S. TREMBLAY : Néel order, ring exchange, and charge fluctuations in the half-filled hubbard model. *Phys. Rev. B*, 72:115114, Sep 2005. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.115114>. (Cité en pages 26 et 45.)
- [16] Y. NAGAOKA : Ferromagnetism in a narrow, almost half-filled s band. *Phys. Rev.*, 147:392–405, Jul 1966. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.147.392>. (Cité en page 28.)
- [17] C. ZENER : Interaction between the d-shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, 82:403–405, May 1951. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.82.403>. (Cité en page 28.)
- [18] P. W. ANDERSON et H. HASEGAWA : Considerations on double exchange. *Phys. Rev.*, 100:675–681, Oct 1955. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.100.675>. (Cité en page 28.)
- [19] P.-G. de GENNES : Effects of double exchange in magnetic crystals. *Phys. Rev.*, 118:141–154, Apr 1960. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.118.141>. (Cité en page 28.)
- [20] J. B. GOODENOUGH : Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[La, M(II)]MnO_3$. *Phys. Rev.*, 100:564–573, Oct 1955. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.100.564>. (Cité en pages 28 et 89.)
- [21] J. KANAMORI : Crystal distortion in magnetic compounds. *Journal of Applied Physics*, 31(5):S14–S23, 1960. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/31/5/10.1063/1.1984590>. (Cité en pages 28 et 89.)
- [22] P. W. ANDERSON : New approach to the theory of superexchange interactions. *Phys. Rev.*, 115:2–13, Jul 1959. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.115.2>. (Cité en pages 28 et 89.)

- [23] J. ZAAENEN, G. A. SAWATZKY et J. W. ALLEN : Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 55:418–421, Jul 1985. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.418>. (Cité en pages 29 et 30.)
- [24] A. M. OLEŚ, P. HORSCH, L. F. FEINER et G. KHALIULLIN : Spin-Orbital Entanglement and Violation of the Goodenough-Kanamori Rules. *Physical Review Letters*, 96(14):147205, avril 2006. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.147205>. (Cité en page 30.)
- [25] B. S. SHASTRY et B. I. SHRAIMAN : Theory of raman scattering in mott-hubbard systems. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1068–1071, Aug 1990. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.1068>. (Cité en pages 33, 35 et 57.)
- [26] B. S. SHASTRY et B. I. SHRAIMAN : Raman scattering in mott-hubbard systems. *International Journal of Modern Physics B*, 05(01n02):365–388, 1991. URL <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217979291000237>. (Cité en pages 33, 35 et 89.)
- [27] H. MONIEN et A. ZAWADOWSKI : Theory of interband electron raman scattering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: A probe of unconventional superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 63:911–914, Aug 1989. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.63.911>. (Cité en page 35.)
- [28] H. MONIEN et A. ZAWADOWSKI : Theory of raman scattering with final-state interaction in high-tc bcs superconductors : Collective modes. *Phys. Rev. B*, 41:8798–8810, May 1990. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.8798>. (Cité en page 35.)
- [29] T. P. DEVEREAUX : Theory for the effects of impurities on the raman spectra of superconductors. *Phys. Rev. B*, 45:12965–12975, Jun 1992. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.12965>. (Cité en page 35.)
- [30] P. A. FLEURY, S. P. S. PORTO et R. LOUDON : Two-magnon light scattering in antiferromagnetic MnF_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 18:658–662, Apr 1967. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.18.658>. (Cité en page 40.)
- [31] P. A. FLEURY et R. LOUDON : Scattering of light by one- and two-magnon excitations. *Phys. Rev.*, 166:514–530, Feb 1968. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.166.514>. (Cité en page 40.)
- [32] F. VERNAY, T. P. DEVEREAUX et M. J. P. GINGRAS : Raman scattering for triangular lattices spin-1/2 heisenberg antiferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(14):145243, 2007. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=14/a=145243>. (Cité en pages 40, 46 et 89.)
- [33] F. MICHAUD, F. VERNAY et F. MILA : Theory of inelastic light scattering in spin-1 systems : Resonant regimes and detection of quadrupolar order. *Phys. Rev. B*, 84:184424, Nov 2011. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.184424>. (Cité en pages 40, 53 et 89.)

- [34] W.-H. KO, Z.-X. LIU, T.-K. NG et P. A. LEE : Raman signature of the $u(1)$ dirac spin-liquid state in the spin- $1/2$ kagome system. *Phys. Rev. B*, 81:024414, Jan 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.024414>. (Cité en page 40.)
- [35] C. M. CANALI et S. M. GIRVIN : Theory of raman scattering in layered cuprate materials. *Phys. Rev. B*, 45:7127–7160, Apr 1992. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.7127>. (Cité en pages 42 et 57.)
- [36] A. V. CHUBUKOV et D. M. FRENKEL : Resonant two-magnon raman scattering in parent compounds of high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B*, 52:9760–9783, Oct 1995. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.9760>. (Cité en pages 42 et 57.)
- [37] K. B. LYONS, P. A. FLEURY, J. P. REMEIKA, A. S. COOPER et T. J. NEGRAN : Dynamics of spin fluctuations in lanthanum cuprate. *Phys. Rev. B*, 37:2353–2356, Feb 1988. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.2353>. (Cité en page 42.)
- [38] C. G. SHULL, W. A. STRAUSSER et E. O. WOLLAN : Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances. *Phys. Rev.*, 83:333–345, Jul 1951. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.83.333>. (Cité en pages 43 et 44.)
- [39] N. B. CHRISTENSEN, H. M. RONNOW, D. F. MCMORROW, A. HARRISON, T. G. PERRING, M. ENDERLE, R. COLDEA, L. P. REGNAULT et G. AEPPLI : Quantum dynamics and entanglement of spins on a square lattice. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(39):15264–15269, 2007. URL <http://www.pnas.org/content/104/39/15264.abstract>. (Cité en pages 43 et 44.)
- [40] P. W. ANDERSON : Resonating valence bonds : A new kind of insulator? *Materials Research Bulletin*, 8(2):153 – 160, 1973. ISSN 0025-5408. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540873901670>. (Cité en pages 43 et 46.)
- [41] F. MILA et K. P. SCHMIDT : Strong-Coupling Expansion and Effective Hamiltonians. In C. LACROIX, P. MENDELS et F. MILA, éditeurs : *Introduction to Frustrated Magnetism : Materials, Experiments, Theory*, page 537. 2011. URL <http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-642-10589-0>. (Cité en page 45.)
- [42] L. PAULING et G. W. WHELAND : The nature of the chemical bond. v. the quantum-mechanical calculation of the resonance energy of benzene and naphthalene and the hydrocarbon free radicals. *J. Chem. Phys.* 1, 1:362–374, June 1933. (Cité en page 46.)
- [43] P. FAZEKAS et P. W. ANDERSON : On the ground state properties of the anisotropic triangular antiferromagnet. *Philosophical Magazine*, 30:423–440, août 1974. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786439808206568>. (Cité en page 46.)
- [44] Th. JOLICOEUR et J. C. LE GUILLOU : Spin-wave results for the triangular heisenberg antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 40:2727–2729, Aug 1989. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.2727>. (Cité en page 46.)
- [45] B. BERNU, P. LECHEMINANT, C. LHUILLIER et L. PIERRE : Exact spectra, spin susceptibilities, and order parameter of the quantum heisenberg antiferromagnet on the

- triangular lattice. *Phys. Rev. B*, 50:10048–10062, Oct 1994. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.10048>. (Cité en page 46.)
- [46] W. ZHENG, J. O. FJAERESTAD, R. R. P. SINGH, R. H. MCKENZIE et R. COLDEA : Anomalous excitation spectra of frustrated quantum antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96:057201, Feb 2006. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.057201>. (Cité en pages 46, 47 et 89.)
- [47] O. A. STARYKH, A. V. CHUBUKOV et A. G. ABANOV : Flat spin-wave dispersion in a triangular antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 74:180403, Nov 2006. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.180403>. (Cité en page 46.)
- [48] A. L. CHERNYSHEV et M. E. ZHITOMIRSKY : Magnon decay in noncollinear quantum antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 97:207202, Nov 2006. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.207202>. (Cité en pages 46 et 89.)
- [49] A. L. CHERNYSHEV et M. E. ZHITOMIRSKY : Spin waves in a triangular lattice antiferromagnet : Decays, spectrum renormalization, and singularities. *Phys. Rev. B*, 79:144416, Apr 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.144416>. (Cité en pages 46 et 89.)
- [50] A. W. SANDVIK, S. CAPPONI, D. POILBLANC et E. DAGOTTO : Numerical calculations of the B_{1g} raman spectrum of the two-dimensional heisenberg model. *Phys. Rev. B*, 57:8478–8493, Apr 1998. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.8478>. (Cité en page 48.)
- [51] N. PERKINS et W. BREINIG : Raman scattering in a heisenberg $s=1/2$ antiferromagnet on the triangular lattice. *Phys. Rev. B*, 77:174412, May 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.174412>. (Cité en page 48.)
- [52] N. B. PERKINS, G.-W. CHERN et W. BREINIG : Raman scattering in a heisenberg $s=1/2$ antiferromagnet on the anisotropic triangular lattice. *Phys. Rev. B*, 87:174423, May 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.174423>. (Cité en pages 48 et 89.)
- [53] M. VALENTINE, S. KOOHPAYEH, M. MOURIGAL, T. M. MCQUEEN, C. BROHOLM, N. DRICHKO, S. DUTTON, R. J. CAVA, T. BIROL, H. DAS et C. J. FENNIE : Raman study of magnetic excitations and magneto-elastic coupling in α - SrCr_2O_4 . *ArXiv e-prints*, avril 2014. URL <http://arxiv.org/pdf/1404.0355v1.pdf>. (Cité en page 48.)
- [54] P. LECHEMINANT, B. BERNU, C. LHUILLIER, L. PIERRE et P. SINDZINGRE : Order versus disorder in the quantum heisenberg antiferromagnet on the kagome lattice using exact spectra analysis. *Phys. Rev. B*, 56:2521–2529, Aug 1997. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.2521>. (Cité en page 49.)
- [55] Y. RAN, M. HERMELE, P. A. LEE et X.-G. WEN : Projected-wave-function study of the spin- $1/2$ heisenberg model on the kagome lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 98:117205, Mar 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.117205>. (Cité en page 50.)

- [56] R. R. P. SINGH et D. A. HUSE : Ground state of the spin-1/2 kagome-lattice heisenberg antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 76:180407, Nov 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.180407>. (Cité en page 50.)
- [57] O. CÉPAS, J. O. HAERTER et C. LHUILLIER : Detection of weak emergent broken-symmetries of the kagome antiferromagnet by raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 77:172406, May 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.172406>. (Cité en page 50.)
- [58] D. WULFERDING, P. LEMMENS, H. YOSHIDA, Y. OKAMOTO et Z. HIROI : The spin dynamics in distorted kagome lattices : a comparative raman study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(18):185602, 2012. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=18/a=185602>. (Cité en page 50.)
- [59] C. KITTEL : Model of exchange-inversion magnetization. *Phys. Rev.*, 120:335–342, Oct 1960. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.120.335>. (Cité en page 50.)
- [60] T. IWASHITA et N. URYŪ : Higher Order Spin Coupling in Complex Compounds. *Journal of the Physical Society of Japan*, 36:48, janvier 1974. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.36.48>. (Cité en page 50.)
- [61] F. MILA et F.-C. ZHANG : On the origin of biquadratic exchange in spin 1 chains. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 16(1):7–10, 2000. ISSN 1434-6028. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s100510070242>. (Cité en page 51.)
- [62] R. BASTARDIS, N. GUIHÉRY et C. de GRAAF : Microscopic origin of isotropic non-heisenberg behavior in s=1 magnetic systems. *Phys. Rev. B*, 76:132412, Oct 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.132412>. (Cité en pages 51 et 53.)
- [63] S. NAKATSUJI, Y. NAMBU, H. TONOMURA, O. SAKAI, S. JONAS, C. BROHOLM, H. TSUNETSUGU, Y. QIU et Y. MAENO : Spin disorder on a triangular lattice. *Science*, 309(5741):1697–1700, 2005. URL <http://www.sciencemag.org/content/309/5741/1697.abstract>. (Cité en page 51.)
- [64] H. TSUNETSUGU et M. ARIKAWA : Spin nematic phase in s=1 triangular antiferromagnets. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(8):083701, 2006. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.75.083701>. (Cité en page 51.)
- [65] T. A. TOTH : *Quadrupolar Ordering in Two-Dimensional Spin-One Systems*. Thèse de doctorat, SB, Lausanne, 2011. URL http://infoscience.epfl.ch/record/164188/files/EPFL_TH5037.pdf. (Cité en page 52.)
- [66] F. MICHAUD : *Emergence and Detection of Exotic Phases in Spin-1 Systems*. Thèse de doctorat, SB, Lausanne, 2013. URL <http://infoscience.epfl.ch/record/188678>. (Cité en page 52.)
- [67] F. MICHAUD, F. VERNAY, S. R. MANMANA et F. MILA : Antiferromagnetic spin-s chains with exactly dimerized ground states. *Phys. Rev. Lett.*, 108:127202, Mar 2012. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.127202>. (Cité en page 53.)

- [68] J. OITMAA et C. J. HAMER : S=1 bilinear biquadratic spin model on the square lattice : A series expansion study. *Phys. Rev. B*, 87:224431, Jun 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.224431>. (Cité en pages 53 et 54.)
- [69] N. PAPANICOLAOU : Unusual phases in quantum spin-1 systems. *Nuclear Physics B*, 305(3):367 – 395, 1988. ISSN 0550-3213. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0550321388900739>. (Cité en page 56.)
- [70] S. SUGAI, H. SUZUKI, Y. TAKAYANAGI, T. HOSOKAWA et N. HAYAMIZU : Carrier-density-dependent momentum shift of the coherent peak and the lo phonon mode in p-type high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B*, 68:184504, Nov 2003. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.184504>. (Cité en pages 57 et 58.)
- [71] F. H. VERNAY, M. J. P. GINGRAS et T. P. DEVEREAUX : Momentum-dependent light scattering in insulating cuprates. *Phys. Rev. B*, 75:020403, Jan 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.020403>. (Cité en pages 58, 60 et 89.)
- [72] A. DONKOV et A. V. CHUBUKOV : Momentum-dependent light scattering in a two-dimensional heisenberg antiferromagnet : Analysis of x-ray scattering data. *Phys. Rev. B*, 75:024417, Jan 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.024417>. (Cité en page 58.)
- [73] J. van den BRINK : The theory of indirect resonant inelastic x-ray scattering on magnons. *EPL (Europhysics Letters)*, 80(4):47003, 2007. URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/80/i=4/a=47003>. (Cité en page 58.)
- [74] L. J. P. AMENT, F. FORTE et J. van den BRINK : Ultrashort lifetime expansion for indirect resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 75:115118, Mar 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.115118>. (Cité en page 58.)
- [75] L. J. P. AMENT, M. van VEENENDAAL, T. P. DEVEREAUX, J. P. HILL et J. van den BRINK : Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations. *Rev. Mod. Phys.*, 83:705–767, Jun 2011. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.705>. (Cité en pages 59 et 71.)
- [76] D. S. ELLIS, Jungho KIM, J. P. HILL, S. WAKIMOTO, R. J. BIRGENEAU, Y. SHVYD'KO, D. CASA, T. GOG, K. ISHII, K. IKEUCHI, A. PARAMAKANTI et Young-June KIM : Magnetic nature of the 500 meV peak in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ observed with resonant inelastic x-ray scattering at the Cu K-edge. *Phys. Rev. B*, 81:085124, Feb 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.085124>. (Cité en page 60.)
- [77] R. D. COWAN : *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences University of California Press, Ltd., Berkeley, 1981. (Cité en pages 63 et 64.)
- [78] A. ULDRY, F. VERNAY et B. DELLEY : Systematic computation of crystal-field multiplets for x-ray core spectroscopies. *Phys. Rev. B*, 85:125133, Mar 2012. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.125133>. (Cité en pages 64, 69 et 90.)

- [79] F. de GROOT et G. van der LAAN : Collected works of Theo Thole : the spectroscopy papers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 86 (1-3):25–40, 1997. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204897000467>. (Cité en page 64.)
- [80] Y. KAMIHARA, H. HIRAMATSU, M. HIRANO, R. KAWAMURA, H. YANAGI, T. KAMIYA et H. HOSONO : Iron-based layered superconductor : LaOFeP. *Journal of the American Chemical Society*, 128(31):10012–10013, 2006. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja063355c>. (Cité en page 68.)
- [81] W. L. YANG, A. P. SORINI, C-C. CHEN, B. MORITZ, W.-S. LEE, F. VERNAY, P. OLALDE-VELASCO, J. D. DENLINGER, B. DELLEY, J.-H. CHU, J. G. ANALYTIS, I. R. FISHER, Z. A. REN, J. YANG, W. LU, Z. X. ZHAO, J. van den BRINK, Z. HUSSAIN, Z.-X. SHEN et T. P. DEVEREAUX : Evidence for weak electronic correlations in iron pnictides. *Phys. Rev. B*, 80:014508, Jul 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.014508>. (Cité en page 69.)
- [82] E. DAGOTTO : Complexity in strongly correlated electronic systems. *Science*, 309(5732):257–262, 2005. URL <http://www.sciencemag.org/content/309/5732/257.abstract>. (Cité en page 71.)
- [83] A. KOTANI et S. SHIN : Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids. *Rev. Mod. Phys.*, 73:203–246, Feb 2001. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.203>. (Cité en page 71.)
- [84] J.-P. RUEFF et A. SHUKLA : Inelastic x-ray scattering by electronic excitations under high pressure. *Rev. Mod. Phys.*, 82:847–896, Mar 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.847>. (Cité en page 71.)
- [85] F. VERNAY, B. MORITZ, I. S. ELFIMOV, J. GECK, D. HAWTHORN, T. P. DEVEREAUX et G. A. SAWATZKY : Cu k-edge resonant inelastic x-ray scattering in edge-sharing cuprates. *Phys. Rev. B*, 77:104519, Mar 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.104519>. (Cité en pages 71 et 90.)
- [86] J. van den BRINK et M. van VEENENDAAL : Correlation functions measured by indirect resonant inelastic x-ray scattering. *EPL (Europhysics Letters)*, 73(1):121, 2006. URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/73/i=1/a=121>. (Cité en page 71.)
- [87] H. ESKES et G. A. SAWATZKY : Tendency towards local spin compensation of holes in the high- T_c copper compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1415–1418, Sep 1988. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.1415>. (Cité en pages 72 et 76.)
- [88] H. ESKES, L. H. TJENG et G. A. SAWATZKY : Cluster-model calculation of the electronic structure of CuO : A model material for the high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B*, 41:288–299, Jan 1990. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.288>. (Cité en page 72.)
- [89] F. C. ZHANG et T. M. RICE : Effective hamiltonian for the superconducting Cu oxides. *Phys. Rev. B*, 37:3759–3761, Mar 1988. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.3759>. (Cité en pages 72 et 76.)

- [90] C. MONNEY, V. BISOGNI, K.-J. ZHOU, R. KRAUS, V. N. STROCOV, G. BEHR, J. MALEK, R. KUZIAN, S.-L. DRECHSLER, S. JOHNSTON, A. REVCOLEVSKI, B. BÜCHNER, H. M. RØNNOW, J. van den BRINK, J. GECK et T. SCHMITT : Determining the short-range spin correlations in the spin-chain Li_2CuO_2 and CuGeO_3 compounds using resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 110:087403, Feb 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.087403>. (Cité en page 74.)
- [91] C.-C. CHEN, B. MORITZ, F. VERNAY, J. N. HANCOCK, S. JOHNSTON, C. J. JIA, G. CHABOT-COUTURE, M. GREVEN, I. ELFIMOV, G. A. SAWATZKY et T. P. DEVEREAUX : Unraveling the nature of charge excitations in La_2CuO_4 with momentum-resolved Cu k-edge resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 105:177401, Oct 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.177401>. (Cité en pages 75 et 90.)
- [92] E. COLLART, Abhay SHUKLA, J.-P. RUEFF, P. LEININGER, H. ISHII, I. JARRIGE, Y. Q. CAI, S.-W. CHEONG et G. DHALENNE : Localized and delocalized excitons : Resonant inelastic x-ray scattering in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 96:157004, Apr 2006. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.157004>. (Cité en page 76.)
- [93] J. SCHLAPPA, T. SCHMITT, F. VERNAY, V. N. STROCOV, V. ILAKOVAC, B. THIELEMANN, H. M. RØNNOW, S. VANISHRI, A. PIAZZALUNGA, X. WANG, L. BRAICOVICH, G. GHIRINGHELLI, C. MARIN, J. MESOT, B. DELLEY et L. PATTHEY : Collective magnetic excitations in the spin ladder $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ measured using high-resolution resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 103:047401, Jul 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.047401>. (Cité en pages 77, 78 et 89.)
- [94] S. NOTBOHM, P. RIBEIRO, B. LAKE, D. A. TENNANT, K. P. SCHMIDT, G. S. UHRIG, C. HESS, R. KLINGELER, G. BEHR, B. BÜCHNER, M. REEHUIS, R. I. BEWLEY, C. D. FROST, P. MANUEL et R. S. ECCLESTON : One- and two-triplon spectra of a cuprate ladder. *Phys. Rev. Lett.*, 98:027403, Jan 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.027403>. (Cité en page 78.)
- [95] K. P. SCHMIDT et G. S. UHRIG : Excitations in one-dimensional $s=1/2$ quantum antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 90:227204, Jun 2003. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.227204>. (Cité en pages 78 et 89.)
- [96] K. P. SCHMIDT et G. S. UHRIG : Spectral properties of magnetic excitations in cuprate two-leg ladder systems. *Modern Physics Letters B*, 19(24):1179–1205, 2005. URL <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984905009237>. (Cité en pages 78 et 89.)
- [97] L. BRAICOVICH, M. MORETTI SALA, L. J. P. AMENT, V. BISOGNI, M. MINOLA, G. BALESTRINO, D. DI CASTRO, G. M. DE LUCA, M. SALLUZZO, G. GHIRINGHELLI et J. van den BRINK : Momentum and polarization dependence of single-magnon spectral weight for Cu L_3 -edge resonant inelastic x-ray scattering from layered cuprates. *Phys. Rev. B*, 81:174533, May 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.174533>. (Cité en page 78.)

- [98] L. J. P. AMENT, G. GHIRINGHELLI, M. MORETTI SALA, L. BRAICOVICH et J. van den BRINK : Theoretical demonstration of how the dispersion of magnetic excitations in cuprate compounds can be determined using resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 103:117003, Sep 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.117003>. (Cité en page 78.)
- [99] F. FORTE, Luuk J. P. A. et J. van den BRINK : Single and double orbital excitations probed by resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 101:106406, Sep 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.106406>. (Cité en page 79.)
- [100] E. BENCKISER, L. FELS, G. GHIRINGHELLI, M. MORETTI SALA, T. SCHMITT, J. SCHLAPPA, V. N. STROCOV, N. MUFTI, G. R. BLAKE, A. A. NUGROHO, T. T. M. PALSTRA, M. W. HAVERKORT, K. WOHLFELD et M. GRÜNINGER : Orbital superexchange and crystal field simultaneously at play in YVO_3 : Resonant inelastic x-ray scattering at the V L edge and the O K edge. *Phys. Rev. B*, 88:205115, Nov 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.205115>. (Cité en page 79.)
- [101] A. KIRILYUK, A. V. KIMEL et T. RASING : Ultrafast optical manipulation of magnetic order. *Rev. Mod. Phys.*, 82:2731–2784, Sep 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.2731>. (Cité en page 83.)
- [102] E. BEAUREPAIRE, J.-C. MERLE, A. DAUNOIS et J.-Y. BIGOT : Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel. *Phys. Rev. Lett.*, 76:4250–4253, May 1996. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.4250>. (Cité en page 83.)
- [103] B. KOOPMANS, M. van KAMPEN, J. T. KOHLHEPP et W. J. M. de JONGE : Ultrafast magneto-optics in nickel : Magnetism or optics? *Phys. Rev. Lett.*, 85:844–847, Jul 2000. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.844>. (Cité en page 83.)
- [104] S. L. JOHNSON, R. A. de SOUZA, U. STAUB, P. BEAUD, E. MÖHR-VOROBÉVA, G. INGOLD, A. CAVIEZEL, V. SCAGNOLI, W. F. SCHLOTTER, J. J. TURNER, O. KRUPIN, W.-S. LEE, Y.-D. CHUANG, L. PATTHEY, R. G. MOORE, D. LU, M. YI, P. S. KIRCHMANN, M. TRIGO, P. DENES, D. DOERING, Z. HUSSAIN, Z.-X. SHEN, D. PRABHAKARAN et A. T. BOOTHROYD : Femtosecond dynamics of the collinear-to-spiral antiferromagnetic phase transition in CuO . *Phys. Rev. Lett.*, 108:037203, Jan 2012. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.037203>. (Cité en page 83.)
- [105] J. SCHWINGER : Brownian Motion of a Quantum Oscillator. *Journal of Mathematical Physics*, 2:407–432, mai 1961. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1703727>. (Cité en pages 83 et 90.)
- [106] L. V. KELDysh : Diagram technique for nonequilibrium processes. *Sov. Phys. JETP*, 20:1018, 1965. (Cité en pages 83 et 90.)
- [107] A. KAMENEV et A. LEVCHENKO : Keldysh technique and non-linear σ -model : basic principles and applications. *Advances in Physics*, 58:197–319, mai 2009. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00018730902850504>. (Cité en page 83.)
- [108] A. G. GUREVICH et G. A. MELKOV : *Magnetization Oscillations and Waves*. CRC Press, Boca Raton, 1996. (Cité en page 85.)

- [109] A. L. CHERNYSHEV : Field dependence of magnon decay in yttrium iron garnet thin films. *Phys. Rev. B*, 86:060401, Aug 2012. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.060401>. (Cité en page 85.)
- [110] A. ASAMITSU, Y. MORITOMO, R. KUMAI, Y. TOMIOKA et Y. TOKURA : Magnetostructural phase transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with controlled carrier density. *Phys. Rev. B*, 54:1716–1723, Jul 1996. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.1716>. (Cité en page 85.)
- [111] K. I. KUGEL' et D. I. KHOMSKIĭ : REVIEWS OF TOPICAL PROBLEMS : The Jahn-Teller effect and magnetism : transition metal compounds. *Soviet Physics Uspekhi*, 25:231–256, avril 1982. (Cité en page 85.)
- [112] P. COLEMAN : New approach to the mixed-valence problem. *Phys. Rev. B*, 29:3035–3044, Mar 1984. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.3035>. (Cité en page 85.)
- [113] G. DE FILIPPIS, V. CATAUDELLA, E. A. NOWADNICK, T. P. DEVEREAUX, A. S. MISHCHENKO et N. NAGAOSA : Quantum Dynamics of the Hubbard-Holstein Model in Equilibrium and Nonequilibrium : Application to Pump-Probe Phenomena. *Phys. Rev. Lett.*, 109:176402, Oct 2012. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.176402>. (Cité en page 87.)
- [114] B. MORITZ, T. P. DEVEREAUX et J. K. FREERICKS : Temporal response of nonequilibrium correlated electrons. *Computer Physics Communications*, 182:109–111, janvier 2011. (Cité en page 87.)
- [115] T. P. DEVEREAUX et R. HACKL : Inelastic light scattering from correlated electrons. *Rev. Mod. Phys.*, 79:175–233, Jan 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.175>. (Cité en page 89.)
- [116] U. AEERHARD et R. H. MORF : Microscopic nonequilibrium theory of quantum well solar cells. *Phys. Rev. B*, 77:125343, Mar 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.125343>. (Cité en page 92.)
- [117] U. AEERHARD : Simulation of nanostructure-based high-efficiency solar cells : Challenges, existing approaches, and future directions. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 19(5):1–11, Sept 2013. ISSN 1077-260X. (Cité en page 92.)
- [118] C. M. CANALI et M. WALLIN : Spin-spin correlation functions for the square-lattice heisenberg antiferromagnet at zero temperature. *Phys. Rev. B*, 48:3264–3280, Aug 1993. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.3264>. (Cité en page 95.)
- [119] T. HUBERMAN, R. COLDEA, R. A. COWLEY, D. A. TENNANT, R. L. LEHENY, R. J. CHRISTIANSON et C. D. FROST : Two-magnon excitations observed by neutron scattering in the two-dimensional spin-5/2 heisenberg antiferromagnet Rb_2MnF_4 . *Phys. Rev. B*, 72:014413, Jul 2005. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.014413>. (Cité en page 96.)

- [120] T. Giamarchi : *Quantum Physics in One Dimension*. Oxford : Oxford University Press, 2003. URL <http://www.oxfordscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780198525004.001.0001/acprof-9780198525004>. (Cité en page 97.)